
Grenzflächenmodifizierung kathodenzerstäubter (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten

vom Fachbereich
Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt
genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

von

M. Sc. Shunyi Li

李 舜 怡

aus Suzhou, China

苏州, 中国

Darmstadt 2011

D17

Referent:

Apl. Prof. Dr. A. Klein

Korreferent:

Prof. Dr. L. Alff

Tag der Einreichung:

21. April 2011

Tag der Disputation:

22. Juni 2011

FÜR MEINE FRAU, TOCHTER UND ELTERN

献给我亲爱的妻子，女儿与父母

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Grenzflächeneigenschaften steuerbarer Kondensatoren auf Basis kathodenzerstäubter Bariumstrontiumtitanat (BST)-Dünnschichten, die als Schlüsselkomponenten zum Aufbau neuartiger passiver Hochfrequenzschaltungen und Systeme in moderner Mikrowellentechnik dienen, modifiziert und umfassend untersucht. Der zentrale Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Korrelation von Grenzflächen-, elektrischen und dielektrischen Eigenschaften. Zur Grenzflächenmodifizierung wurden hoch isolierende Aluminiumoxid-Zwischenschichten bzw. transparente leitfähige Zinn-dotierte Indiumoxid (ITO)-Elektroden eingesetzt. Die Untersuchung der Grenzflächenbildung, d. h. der Bandanpassung und der Barrierenhöhe zwischen BST und Aluminiumoxid bzw. ITO, erfolgte mittels *in situ* Photoelektronenspektroskopie. Basierend auf einer Parallelplattenstruktur wurden die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften der BST-Kondensatoren im Hinblick auf die durch die Grenzflächenmodifizierung veränderte Ladungsträgerinjektion charakterisiert. Ausgeprägte Strom-Spannungs-Charakteristiken wurden beobachtet und auf unterschiedliche Injektionsmechanismen zurückgeführt. Das dadurch gewonnene Verständnis über die Einflüsse der Grenzflächen wurde in dieser Arbeit für die Modifizierung bzw. Verbesserung der dielektrischen Eigenschaften ausgenutzt, zum Beispiel für die Erhöhung des Gütefaktors oder die Entwicklung neuer Funktionalitäten. Es konnte gezeigt werden, dass die elektronische Struktur der Materialien und deren Grenzflächen eine entscheidende Rolle für die Eigenschaften der Dünnschicht-Bauteile spielen.

Abstract

In the present thesis the interface properties of tunable capacitors based on sputtered barium strontium titanate (BST) thin films, which act as key components for the construction of novel passive high-frequency circuits and systems in modern microwave engineering, were modified and comprehensively studied. The main focus of this work is the correlation between interfacial, electrical and dielectric properties. For the interface modification highly insulating aluminium oxide interlayers and transparent conducting tin-doped indium oxide (ITO) Electrodes were used, respectively. The investigation of the interface formation, i. e. the band alignment and barrier height between BST and aluminium oxide as well as BST and ITO was carried out using *in situ* photoelectron spectroscopy. Based on a parallel-plate structure, the electrical and dielectric properties of BST capacitors were characterized, with respect to the charge carrier injection that was tailored by the interface modification. Distinctive current-voltage characteristics were observed and attributed to different injection mechanisms. The thereby obtained understanding about the influence of the interfaces was exploited for the modification and improvement of the dielectric properties in this thesis, for instance, for increasing the quality factor or developing new functionalities. It has been demonstrated, that the electronic structure of the materials and their interfaces plays a crucial role for the properties of thin film devices.

摘要

本篇论文全面和系统地研究了基于溅射钛酸钡锶（B S T）薄膜的可调电容器的界面性能修改。该类电容器在现代微波工程学中充当了实现新型无源高频电路和系统的关键角色。本文的研究重点在于深入探究界面、电学以及介电学性能这三者之间的紧密联系。通过分别引入高绝缘性的氧化铝薄膜作为界面层或者透明导电铟锡氧化物（I T O）作为电极，薄膜电容器的界面性能得到了明显的修改。借助原位光电子能谱，作者对界面的形成过程，即钛酸钡锶和氧化铝以及钛酸钡锶和铟锡氧化物之间的能带匹配和界面势垒分别进行了研究。在平板电容器结构的基础上，本论文对B S T电容器的电学和介电学特性进行了测试。特性分析主要基于对由界面性能修改而导致的载流子激发过程的变化所带来的影响的考虑。电流 / 电压特性曲线在不同的界面修改前后呈现出显著的区别，表明电流由不同的载流子激发机制所引发。从以上各实验中获取的对界面影响的认识在本文中被用以修改和改善器件的介电学性能，例如用以提高品质因子和开发全新的器件功能等。实验结果清楚地表明，材料本身以及材料之间的界面的电子结构对薄膜器件的最终性能起着决定性的作用。

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung und Grundlagen

1. Einleitung	1
1.1. Motivation	1
1.2. Gliederung der Arbeit	4
2. Grundlagen	5
2.1. Dielektrika	5
2.2. Ferroelektrika	8
2.3. Materialien	10
2.3.1. Bariumstrontiumtitanat	10
2.3.2. Aluminiumoxid	17
2.3.3. Zinn-dotiertes Indiumoxid	18
2.3.4. Platin	19
2.4. Barrierenbildung an der Metall/Halbleiter-Grenzfläche	21
2.5. Transportmechanismen in Dünnschichten	25
2.5.1. Schottky-thermionische-Emission	27
2.5.2. Fowler-Nordheim-Tunneln	29
2.5.3. Direktes Tunneln	31
2.5.4. Poole-Frenkel-Emission	32
2.5.5. Raumladungsbegrenzter Strom	32
3. Methodik	39
3.1. Magnetron-Kathodenzerstäubung	39
3.2. Photoelektronenspektroskopie	41
3.3. Elektrische Charakterisierung	47
3.4. Dielektrische Charakterisierung	49
3.4.1. Kleinsignalmessung	49
3.4.2. Impedanz-Analyse	50
3.4.3. Netzwerk-Analyse	53
4. Experimentelle Durchführungen	55
4.1. Integriertes UHV-System zur Oberflächen- und Grenzflächen-Analyse	55
4.2. Schichtpräparation	58
4.3. Messaufbauten zur elektrischen und dielektrischen Charakterisierung	62
4.4. Weitere Messaufbauten	65

II. Ergebnisse und Auswertung

5. Grenzflächeneigenschaften	67
5.1. Grenzflächen zwischen (Ba,Sr)TiO ₃ und Al ₂ O ₃	67
5.1.1. Al ₂ O ₃ auf BST	67
5.1.2. BST auf Al ₂ O ₃	71
5.1.3. Energiebandanpassung von BST/Al ₂ O ₃ -Grenzflächen	74
5.2. Grenzflächen zwischen (Ba,Sr)TiO ₃ und ITO	77
5.2.1. ITO auf STO:Nb	78
5.2.2. BST auf ITO	80
5.2.3. Energiebandanpassung von BST/ITO-Grenzflächen	82
5.3. Zusammenfassung der Grenzflächenuntersuchungen	84
6. Elektrische Eigenschaften	87
6.1. BST-Kondensator mit Pt-Elektrode	87
6.1.1. Auslagern in Sauerstoff	88
6.1.2. Negativ differentieller Widerstand	89
6.1.3. JV-Simulation mit Modifizierung der Grenzflächenschicht	92
6.2. BST-Kondensator mit Al ₂ O ₃ -Zwischenschicht	96
6.2.1. Al ₂ O ₃ als Barrierschicht	96
6.2.2. Al ₂ O ₃ als Injektionsschicht	100
6.3. BST-Dünnschicht mit ITO-Elektrode	106
6.3.1. Pt/BST/ITO-Struktur	106
6.3.2. ITO/BST/ITO-Struktur	109
6.4. Zusammenfassung der elektrischen Untersuchungen	111
7. Dielektrische Eigenschaften	113
7.1. Größeneinfluss der Geometrie	113
7.2. Dielektrische Eigenschaften mit Al ₂ O ₃ -Zwischenschicht	124
7.2.1. Gütefaktor	125
7.2.2. Kapazität und Steuerbarkeit	128
7.2.3. Diskussion der Steuerbarkeit und des Gütefaktors	134
7.3. Hysterese durch Grenzflächenmodifizierung	141
7.3.1. Ausgangspunkt der Phänomene	141
7.3.2. Hysterese in Abhängigkeit des Ba/Sr-Verhältnisses	145
7.3.3. Geladene Grenzfläche	147
7.3.4. Programmierbarer und bistabiler Kondensator für Mikrowellenanwendungen	153
7.4. Resistives Verhalten durch Elektrodenmodifizierung	161
7.5. Zusammenfassung der dielektrischen Untersuchungen	164
8. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	169
Literaturverzeichnis	177

A. Symbole und Abkürzungen	I
B. Eigene Veröffentlichungen und Beiträge	V
C. Lebenslauf	VII
D. Acknowledgment	IX

Teil I.

Einleitung und Grundlagen

1. Einleitung

1.1. Motivation

Die Entwicklung moderner Halbleitertechnologien erhöht kontinuierlich die Anforderungen an Materialien, Systeme und Prozesstechniken. Beispiele sind die immer höhere Integrierbarkeit und Multifunktionalität für Kommunikationssysteme, höhere Dichte und Stabilität für dynamische Speicher und geringerer Energieverbrauch für passive drahtlose Sensorik. Zur Realisierung solcher anspruchsvoller Anwendungen sind intensive Forschungen auf allen Ebenen, von materiellen Eigenschaften, Schaltungsaufbauten bis zur Prozessierung, erforderlich.

Während die klassischen Halbleiter wie Silizium noch eine unersetzliche Rolle in konventionellen Technologien spielen, erhalten Elektrokeramiken, aufgrund ihrer ausgezeichneten Eigenschaften und vielfältigen Auswahl, immer mehr Augenmerk, insbesondere für einige neuartige Einsatzgebiete. Das Material Bariumstrontiumtitanat (BST), eines der intensiv untersuchten Elektrokeramiken, bietet eine Reihe von nutzbaren Eigenschaften, wie z. B. hohe und abstimmbare relative Permittivitäten, geringe dielektrische Verluste und positive Temperaturkoeffizienten des Widerstands, womit die Anwendungen für steuerbare Mikrowellenkomponenten [1–3], Direktzugriffsspeicher [4, 5] sowie temperaturbegrenzte Heizelemente und Temperatursensoren [6] realisiert werden können. Zudem können die Anwendungen des BST durch seine besondere elektrische und optische Eigenschaften auch auf Feldefekttransistoren [7–9] und die Optoelektronik [10–12] erweitert werden.

Bariumstrontiumtitanat besitzt eine Energiebandlücke, deren Größe von 3,2 eV an der Grenze zwischen halbleitenden und isolierenden Materialien liegt. Obwohl die intrinsische BST-Keramik einen sehr hohen elektrischen Widerstand aufweist und als klassisches Dielektrikum betrachtet wird, kann die elektrische Leitfähigkeit sowohl durch intrinsische Defekte als auch durch Dotierung erheblich variiert werden [13].

1. Einleitung

Während die Eigenschaften einer Keramik überwiegend durch das Material bestimmt werden, ergibt sich für Dünnschichten ein anderes Bild. Elektronische Bauteile in Dünnschichtform müssen als ein Multikomponenten-System betrachtet werden, welches aus Schichtvolumen, Elektroden und Grenzflächen besteht. Da das Schichtvolumen mit der abnehmenden Dimension immer weniger Gewicht in dem System trägt, erhalten die anderen zwei Komponenten zunehmende Bedeutung. Eine Gesamtbetrachtung des Wechselspiels der verschiedenen Komponenten stellt eine große Herausforderung dar, denn eine Verbesserung der gesamten Bauteileigenschaft kann nur dann erreicht werden, wenn jede einzelne Komponente und deren Wechselspiel berücksichtigt wird.

Eine der Auswirkungen, die die Grenzfläche und das Elektrodenmaterial betreffen, ist die Ladungsträgerinjektion, welche eine Schlüsselrolle für die (di)elektrischen Eigenschaften der BST-Bauteile spielen kann [14]. Die BST-Dünnschichtkondensatoren für Anwendungen in der Hochfrequenztechnik besitzen in der Regel eine MIM-Struktur (Metall/Isolator/Metall), die als zwei entgegengesetzt geschaltete Schottky-Dioden betrachtet werden kann. Eine relativ kleine Barrierenhöhe, z. B. am oberen BST/Pt-Kontakt, verursacht eine erhöhte Elektronen-Injektion. Der resultierende Leckstrom führt zu hohen dielektrischen Verlusten und kurzen Lebensdauern [15, 16]. Im Gegenteil dazu, ist eine hohe Ladungsträgerinjektion für Anwendungen wie MOS-Feldeffekttransistoren [17, 18] sowie Tunnel- und Leuchtdioden [19–21] erwünscht, da eine hohe Dotierung in einem Material mit hoher Bandlücke nicht immer möglich ist. Durch exakte Grenzflächen- sowie Elektrodenmodifizierungen kann unter Umständen die Ladungsträgerinjektion am Kontakt weitgehend verändert werden, womit anwendungs- und funktionalitätsorientierte Optimierungen möglich werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl auf Materialebene – durch Einfügen von Zwischenschichten sowie durch Wechsel der Elektrodenmaterialien – als auch auf Prozessebene – durch Veränderung der Geometrie bzw. durch thermische Behandlungen – Modifizierungen von BST-Dünnschichtkondensatoren untersucht. BST-Dünnschichtkondensatoren mit Pt-Elektroden (Pt/BST/Pt¹), die in einer vorherigen Arbeit ausführlich untersucht wurden, dienen als die Ausgangsstruktur und die Basis für Modifizierungen. Da die Pt/BST/Pt-Struktur ein asymmetrisches Ener-

¹In dieser Arbeit wird die Schichtstruktur durch die Bezeichnung Substrat/Schicht 1/.../Schicht n dargestellt.

giebanddiagramm (d. h. die Barrierenhöhe am oberen Kontakt ist kleiner als die am unteren Kontakt) besitzt, wurde zum Beispiel Al_2O_3 als Zwischenschicht an der BST/Pt-Grenzfläche eingeführt (Pt/BST/ Al_2O_3 /Pt). Die Einführung der Al_2O_3 -Schicht verändert nicht nur die Bandanpassung und die Barrierenhöhe an der Grenzfläche, sondern auch die Verteilung des elektrischen Feldes in dem Schichtstapel. Beide Effekte können zu einer beträchtlichen Modifizierung der Ladungsträgerinjektion führen. Außerdem wurde Sn-dotiertes In_2O_3 (ITO) als Elektrodenmaterial für BST-Dünnschichten eingesetzt (ITO/BST/ITO oder Pt/BST/ITO). ITO weist eine gute elektrische Leitfähigkeit sowie eine hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich auf und befindet sich im Einsatz als elektrischer Kontakt in vielen Bereichen [22–25]. Zudem weist ITO im Vergleich zu Metallen eine ähnliche akustische Impedanz wie BST auf, womit ITO als Steuerelektrode für akustische Resonatoren auf der Basis von BST gut geeignet ist. Durch die Variation der Depositionsbedingungen konnten die Kontakteigenschaften der BST/ITO-Grenzfläche ebenfalls modifiziert werden. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass durch die Modifizierung der Ladungsträgerinjektion sowohl die elektrischen als auch die dielektrischen Eigenschaften der BST-Dünnschicht deutlich beeinflussbar sind.

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen mit verschiedenen Charakterisierungsmethoden durchgeführt. Die Grenzflächeneigenschaften, vor allem die Barrierenhöhe und Bandanpassung der BST/ Al_2O_3 - bzw. BST/ITO-Grenzfläche, wurden mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie *in situ* während der Präparation der Grenzfläche ermittelt. Die elektrischen Eigenschaften der BST-Schichten mit verschiedenen Strukturen wurden mittels Strom-Spannungs-Messungen untersucht. In enger Zusammenarbeit mit dem Fachgebiet Mikrowellentechnik wurden die dielektrischen Eigenschaften der BST-Bauteile mit Impedanz-Analyse bei niedrigen Frequenzen und mit Netzwerk-Analyse bei hohen Frequenzen charakterisiert. Durch die Untersuchungen verschiedener Aspekte bildet die Betrachtung der Korrelation von Grenzflächen-, elektrischen und dielektrischen Eigenschaften den zentralen Schwerpunkt dieser Arbeit.

1.2. Gliederung der Arbeit

In Kapitel 2 wird eine kurze Einführung in die physikalischen Grundlagen gegeben.

In Kapitel 3 und 4 werden die verwendeten Methoden sowie die experimentellen Durchführungen zur Herstellung und Charakterisierung der BST-Schichten vorgestellt. Zusammen mit Kapitel 2 bilden sie den ersten Teil der Arbeit.

Der zweite Teil, Ergebnisse und Auswertung, besteht aus drei Kapiteln. Jedes Kapitel beschäftigt sich mit einem Aspekt der zu charakterisierenden Eigenschaften.

Zuerst wird in Kapitel 5 die Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften zwischen $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ und Al_2O_3 bzw. Sn-dotiertem In_2O_3 mit Hilfe der *in situ* Photoelektronenspektroskopie beschrieben.

Die mittels Strom-Spannungs-Messung ermittelten elektrischen Eigenschaften werden in Kapitel 6 behandelt und im Hinblick auf den Zusammenhang mit den Grenzflächeneigenschaften diskutiert.

Anschließend wird der für Anwendungen als Kondensator relevanteste Aspekt, die dielektrischen Eigenschaften, in Kapitel 7 vorgestellt. Dabei wird systematisch auf die Grenzflächen- und elektrischen Eigenschaften aus Kapitel 5 und 6 zurückgegriffen.

Das letzte Kapitel fasst die erzielten Forschungsergebnisse zusammen und schließt mit einem Ausblick auf die weiteren Optimierungs- und Entwicklungsmöglichkeiten der BST-Dünnschichten.

2. Grundlagen

2.1. Dielektrika

Als Dielektrika werden normalerweise isolierende Materialien bezeichnet, die unter einem elektrischen Feld eine Polarisierung aufweisen. Die Hauptanwendung von Dielektrika ist die Modifizierung der dielektrischen Eigenschaften des Vakuums, z. B. zur Erhöhung der Kapazität von Kondensatoren. Polarisierung ist die Abtrennung der Schwerpunkte von positiven und negativen Ladungen. Wenn diese Abtrennung von einem elektrischen Feld erzeugt wird, spricht man von *dielektrischer Polarisierung*. Die dielektrische Polarisierung \mathcal{P} eines homogenen und isotropen Dielektrikums ergibt sich aus

$$\mathcal{P} = \varepsilon_0 \chi_e \mathcal{E}. \quad (2.1)$$

Hierbei sind ε_0 die Permittivität des Vakuums und χ_e die elektrische Suszeptibilität, welche die Polarisierbarkeit eines Materials beschreibt [26]. Die gesamte dielektrische Verschiebung \mathcal{D} in einem Dielektrikum besteht aus der vom Vakuum verursachten Verschiebung sowie der Polarisierung des Dielektrikums

$$\mathcal{D} = \varepsilon_0 \mathcal{E} + \mathcal{P} = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \mathcal{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathcal{E}, \quad (2.2)$$

wobei die Größe $1 + \chi_e$ als relative Permittivität ε_r bezeichnet wird.

Wenn die Dipolmomente zwischen positiven und negativen Ladungen als harmonische Oszillatoren betrachtet werden, wobei die Rückstellkraft eine lineare Funktion der Auslenkung ist, so verhält sich die dielektrische Polarisierung linear mit dem äußeren elektrischen Feld, wie in Abbildung 2.1 (a) dargestellt, und solch ein Material heißt lineares Dielektrikum. Da sich die relative Permittivität aus der Ableitung der Polarisierung nach dem elektrischen Feld ergibt [1]:

$$\varepsilon_r = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \mathcal{E}} + 1 \underset{\varepsilon_r \gg 1}{\approx} \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \mathcal{E}}, \quad (2.3)$$

2. Grundlagen

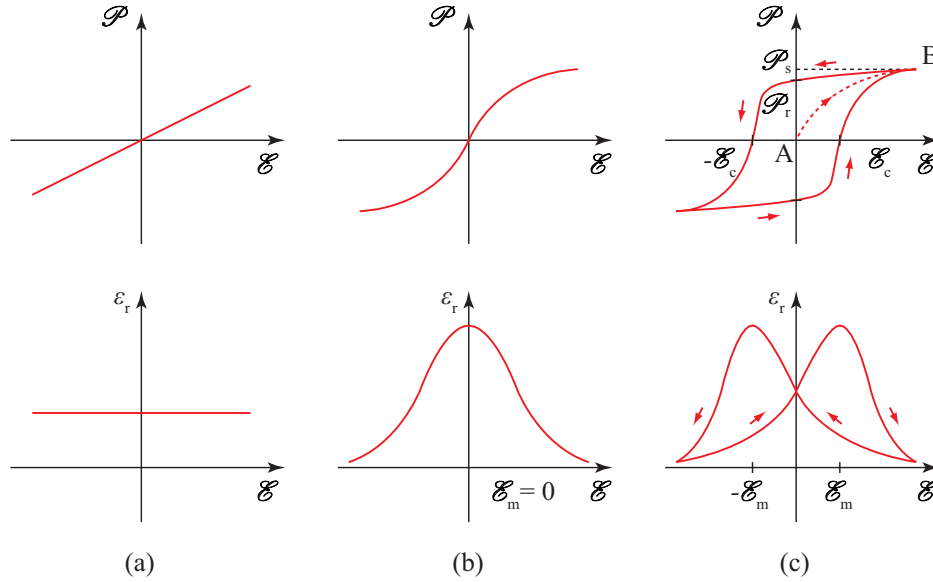


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Polarisation und der relativen Permittivität eines linearen Dielektrikums (a) sowie eines Ferroelektrikums in paraelektrischer (b) und ferroelektrischer Phase (c). Bei der ferroelektrischen Phase ist eine Hysterese der Polarisation sowie der relativen Permittivität zu erkennen. Die gestrichelte Kurve A-B zeigt den Verlauf der Erstpolarisation. Extrapolation von Punkt-B auf $\mathcal{E} = 0$ gibt die Sättigungspolarisation \mathcal{P}_s , während die Treffpunkte der Hysterese mit der Achse bei $\mathcal{E} = 0$ und $\mathcal{P} = 0$ die remanente Polarisation \mathcal{P}_r bzw. die Koerzitivfeldstärke \mathcal{E}_c bezeichnen. Die Pfeile deuten den Verlauf der Hysterese in Abhängigkeit von der Polarität des elektrischen Feldes an.

ist die relative Permittivität eines linearen Dielektrikums eine Konstante. Im Falle eines unharmonischen Potentials in einem ionischen Kristallgitter, wie z. B. die in Abschnitt 2.3.1 vorgestellte Perowskit-Struktur, führt das von benachbarten Ionen verursachte örtliche Feld zu einer nicht-linearen Rückstellkraft und demzufolge einer nicht-linearen Polarisation. Dadurch ist die relative Permittivität, wie in Abbildung 2.1 (b) dargestellt, nicht mehr konstant, sondern feldabhängig. Solch eine Nicht-Linearität wird bei hohem Feld besonders erheblich. Deshalb wird der Effekt häufiger in Dünnschichten beobachtet als in Keramiken, denn ein hohes elektrisches Feld kann in Dünnschichten leichter erzeugt werden. Zudem trägt eine hohe relative Permittivität ($\epsilon_{r, \text{Perowskit}} \gg 1$) zu einer hohen Feldabhängigkeit bei, da die hohe Permittivität zu einer kleinen Rückstellkraft zwischen den Ionen und dem Gitter und dadurch einer großen Auslenkung unter einem bestimmten Feld führt.

Ein Beispiel für die Anwendung von Dielektrika ist der Plattenkondensator, bei dem zwei gegenüberliegende ebenflächige Plattenelektroden vom Dielektrikum gefüllt werden. Die Kapazität eines solchen Kondensators, im Vergleich zur Kapazität eines Kondensators im Vakuum C_0 , beträgt

$$C = C_0 \varepsilon_r = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d}, \quad (2.4)$$

mit der Fläche A und dem Abstand d zwischen den beiden Plattenelektroden. Die relative Permittivität ε_r des Dielektrikums lässt sich mit Hilfe der obigen Gleichung aus der gemessenen Kapazität und den geometrischen Verhältnissen bestimmen.

Befindet sich ein Festkörper in einem elektrischen Wechselfeld, so ist durch die Bewegung der Ladungen eine frequenzabhängige Phasenverschiebung zwischen angelegtem Feld und der Verschiebungsdichte gegeben. Dies wird durch die Einführung der komplexen relativen Permittivität $\underline{\varepsilon}_r$ wiedergegeben:

$$\underline{\varepsilon}_r = \varepsilon_r' + i\varepsilon_r''. \quad (2.5)$$

Der Realteil ε_r' entspricht der Verschiebung der Ladungen unter dem elektrischen Feld und der Imaginärteil ε_r'' bezeichnet den dielektrischen Verlust. Um die dielektrischen Verluste zu beschreiben, wird im Allgemeinen der verlustbehaftete Imaginärteil auf den Realteil normiert:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}. \quad (2.6)$$

Für ein Dielektrikum bedeutet ε_r' die Größe der im System gespeicherten Energie und ε_r'' zeigt wie dissipativ dieses Material auf das äußere elektrische Feld reagiert.

Hängt die relative Permittivität des Dielektrikums vom elektrischen Feld ab, nimmt z. B. ε_r bei hoher Feldstärke ab, so wird der darauf basierende Kondensator als steuerbarer Kondensator bezeichnet. Solch ein Kondensator unterscheidet sich von einem Drehkondensator oder einer Kapazitätsdiode (engl. Varicap) darin, dass die Abstimmung der Kapazität mit keiner Mechanik oder Variation einer Raumladungszone verknüpft ist, sondern lediglich durch die Veränderung der Permittivität des Materials realisiert wird. Bariumstrontiumtitanat ist unter anderem ein solches elektrisch steuerbares Dielektrikum. Die physikalische Ursache sowie die phänomenologische Definition der Steuerbarkeit wird in Abschnitt 2.3.1 vorgestellt.

2.2. Ferroelektrika

Wenn die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen einer Elementarzelle nicht zusammenfallen, auch ohne sich in einem elektrischen Feld zu befinden, weist die Zelle ein spontanes Dipolmoment auf. Das spontane Dipolmoment der Elementarzelle ist eine mikroskopische Größe und kann in der Regel nicht unmittelbar gemessen werden. Was eine makroskopische und messbare Größe des Kristalls repräsentiert, ist die spontane Polarisierung, die als die Summe der Dipolmomente aller Elementarzellen pro Volumeneinheit definiert ist und deren Richtung durch das äußere elektrische Feld neu orientiert werden kann. Die Kristalle, die solch eine spontane Polarisierung aufweisen, werden als Ferroelektrika bezeichnet [27–29].

Das Vorhandensein einer spontanen Polarisierung ist eng mit der Symmetrie des Kristalls verbunden [28]. Während die Symmetrie der Kristallgitter durch die 230 Raumgruppen beschrieben wird, ist die makroskopische Symmetrie der Kristalle durch eine der 32 Punktgruppen gekennzeichnet. Davon sind 11 Gruppen zentrosymmetrisch, was das Vorhandensein einer polaren Achse bei solcher Symmetrie verhindert. Die anderen 21 Punktgruppen ohne Inversionszentrum, bis auf Punktgruppe 432, bei der die polare Achse durch die hohe Symmetrie nicht möglich ist, haben eine bzw. mehrere polare Achsen und weisen damit eine Piezoelektrizität auf. Wird auf solche Kristalle eine mechanische Belastung aufgebracht, so werden Oberflächenladungen erzeugt. Unter den 20 piezoelektrischen Kristallklassen besitzen 10 nur eine einzige polare Achse und die resultierende spontane Polarisierung ist temperaturabhängig und richtet sich parallel an der polaren Achse aus. Diese Systeme werden als Pyroelektrika bezeichnet, da aufgrund der thermischen Ausdehnung des Gitters sich die Polarisierung verändert. Ferroelektrika sind nun Pyroelektrika, deren Polarisierung durch das äußere elektrische Feld zwischen kristallographisch definierten Zuständen umorientiert werden kann.

Neben der nicht-linearen Polarisierung mit ihrer feldabhängigen Permittivität, die im letzten Abschnitt vorgestellt sind, besitzen Ferroelektrika eine weitere Besonderheit: die spontane Polarisierung hängt stark von der Temperatur ab und es gibt einen Phasenumwandlungspunkt, bei dem der Übergang von einer ferroelektrischen Phase in eine sogenannte paraelektrische Phase erfolgt. Solch eine Phasenumwandlung in Ferroelektrika kann phänomenologisch durch die Ginzburg-Landau-Theorie beschrieben werden [4]. Die Temperatur, bei der die Phasenumwandlung geschieht,

wird wegen der Analogie zum Ferromagnetismus als Curie-Punkt (T_C) bezeichnet. Oberhalb dieser Temperatur wird der Kristall paraelektrisch, mit der charakteristischen feldabhängigen Polarisierung und Permittivität eines nicht-linearen Dielektrikums, wie in Abbildung 2.1 (b) gezeigt. Befindet sich der Kristall bei $T < T_C$ in einer ferroelektrischen Phase, so wird er eine Hysterese sowohl in der Polarisierung als auch in der Permittivität, wie in Abbildung 2.1 (c) dargestellt, aufweisen.

Die Hysterese der Polarisierung zeigt die Antwort des Ferroelektrikums auf das elektrische Feld in Richtung der ferroelektrischen Achse während des Umpolungsprozesses. In einem ungeordneten Ferroelektrikum, wie z. B. einer polykristallinen Keramik, gibt es beim Anfangszustand eine statistische Verteilung der ferroelektrischen Domänen und es liegt makroskopisch keine Polarisierung vor. Eine ferroelektrische Domäne ist eine Region, in der eine einheitliche Richtung der spontanen Polarisierung besteht. Die Ausbildung einer solchen Struktur erfolgt, um die Energie des depolarisierenden Feldes zu minimieren [4, 28]. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes werden die ungeordneten ferroelektrischen Domänen ausgerichtet, was durch die gestrichelte Linie A-B in Abbildung 2.1 angedeutet ist. Die Polarisierung steigt mit der Feldstärke bis zu einer Sättigung am Punkt-B und die Extrapolation von Punkt-B auf die \mathcal{P} -Achse bei $\mathcal{E} = 0$ ergibt die Sättigungspolarisation \mathcal{P}_s . Nach Entfernen des elektrischen Feldes bleibt die remanente Polarisierung \mathcal{P}_r zurück, welche auf die Domänenstruktur zurückzuführen ist. Um die Polarisierung wieder aufzuheben, wird eine sogenannte Koerzitivfeldstärke \mathcal{E}_c benötigt. Eine weitere Zunahme der Feldstärke führt zur Sättigung in der umgekehrten Richtung.

Die Hysterese der relativen Permittivität eines Kristalls in der ferroelektrischen Phase besitzt eine symmetrische Kurve mit zwei Maxima bei $\mathcal{E} = \pm \mathcal{E}_m \neq 0$, im Gegensatz zur paraelektrischen Phase, in der sich das einzige Maximum von ε_r bei $\mathcal{E}_m = 0$ befindet. Solch eine Hysterese bietet, je nach Ausgangszustand (d. h. die Richtung der spontanen Polarisierung), zwei unterschiedliche Permittivitäten bei einer bestimmten Feldstärke zwischen null und der Sättigung. Wenn ein Kondensator mit solchem Material als Dielektrikum gebaut wird, so wird er zwei unterschiedliche Kapazitäten bei einer Feldstärke aufweisen können. Das Verhalten der Hysterese, sowohl von der Polarisierung als auch von der Permittivität, wird nicht notwendigerweise aber oft als das Kennzeichen der ferroelektrischen Eigenschaft betrachtet. Allerdings kann eine Hysterese auch andere Ursachen als Ferroelektrizität haben. Ein entsprechendes Beispiel wird in Abschnitt 7.3 beschrieben.

2.3. Materialien

2.3.1. Bariumstrontiumtitanat

Kristall- und Bandstruktur

Bariumstrontiumtitanat ($(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, Abk. BST) ist ein Mischkristall aus Strontiumtitanat (SrTiO_3) und Bariumtitanat (BaTiO_3), welche in der Perowskitstruktur mit der allgemeinen chemischen Formel ABO_3 kristallisieren und oft als die prototypische Struktur der Ferroelektrika betrachtet werden. In Abbildung 2.2 wird die Kristallstruktur unter zwei verschiedenen Gesichtspunkten dargestellt. Im ersten Fall (links) befinden sich in den Ecken der Elementarzelle die A-Kationen von Ba bzw. Sr, während das B-Kation von Ti das Zentrum besetzt. Es ist von Sauerstoffionen umgeben, welche die Mitten der Würfelflächen belegen und ein Oktaeder um Titan bilden. Im zweiten Fall (rechts) stellt die Zelle ein Netz von Sauerstoffoktaedern dar, die in ihren Ecken miteinander zusammenhängen und in deren Zentren sich die Ti-Kationen befinden. Das Zentrum in diesem Netz wird von Ba- bzw. Sr-Kationen eingenommen.

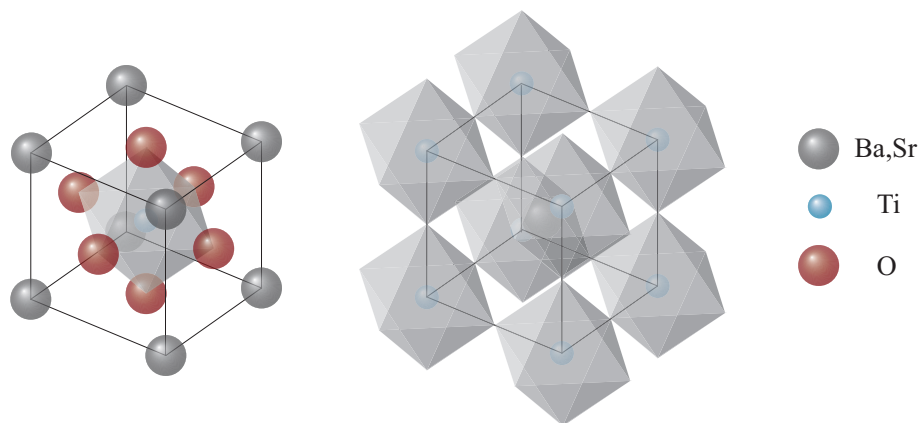


Abbildung 2.2.: Perowskitstruktur von $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$: A-Kationen besetzen die Ecken der Elementarzelle (links) oder das Zentrum (rechts), wobei die B-Kationen von Sauerstoffionen umgeben sind. Für eine bessere Anschaulichkeit werden in der zweiten Darstellung nur die Oktaeder illustriert und die Sauerstoffionen ausgelassen.

Wenn die Ionen in der kubischen Perowskitstruktur dicht gepackt sind, sollen die Ionenradien \mathcal{R} aus der Geometrie die Bedingung

$$\mathcal{R}_A + \mathcal{R}_O = \tilde{t}\sqrt{2}(\mathcal{R}_B + \mathcal{R}_O) \quad (2.7)$$

erfüllen, wobei \tilde{t} der sogenannte Toleranzfaktor zur Kennzeichnung der Stabilität der Perowskitstruktur ist. Der ideal dichten Packung entspricht $\tilde{t} = 1$, während bei $\tilde{t} > 1$ der Abstand zwischen B-Ion und Sauerstoffion größer als $\mathcal{R}_B + \mathcal{R}_O$ ist und das B-Ion sich innerhalb des Sauerstoffoktaeder verschieben kann. Bei $\tilde{t} < 1$ gilt entsprechendes für das A-Ion. Der Toleranzfaktor für SrTiO_3 und BaTiO_3 ist 0,97 bzw. 1,02 [28].

SrTiO_3 zeigt bei Raumtemperatur eine kubische Perowskitstruktur ($m\bar{3}m$) mit einer Gitterkonstante von 0,3905 nm [30] und bei 105 K einen Phasenübergang zu einer leicht verzerrten Struktur [31]. Da es die Zentrosymmetrie immer hält und keine relative Verschiebung der Kationen und Anionen aufweist, bleibt es paraelektrisch. Im Gegensatz dazu besitzt BaTiO_3 bei Raumtemperatur eine tetragonale Struktur (4mm) mit Gitterkonstanten von $a = 0,39945$ und $c = 0,40334$ nm [32]. BaTiO_3 befindet sich bei Raumtemperatur in einer ferroelektrischen Phase, bei der das Ti-Atom aus dem Zentrum der Einheitszelle entlang der (001)-Richtung verrückt ist. Der Curie-Punkt von BaTiO_3 liegt bei etwa 400 K. Oberhalb dieser Temperatur hat es eine kubische Perowskit-Struktur und wird paraelektrisch. Zudem besitzt BaTiO_3 bei tiefen Temperaturen noch zwei weitere Strukturen – orthorhombisch von 300 bis 200 K und rhomboedrisch bei $T \lesssim 200$ K [33], wobei es nur die Richtung der spontanen Polarisierung ändert und weiterhin ferroelektrisch bleibt.

Die Bandstrukturen von SrTiO_3 , BaTiO_3 und ihrem Mischkristall $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ zeigen im Grunde genommen keinen großen Unterschied [34]. Das Valenzband besteht hauptsächlich aus O 2p-Zuständen, während das Leitungsband vorwiegend aus Ti 3d-Zuständen gebildet wird. Die experimentell bestimmte indirekte Bandlücke von SrTiO_3 beträgt 3,25 eV [35], während die von BaTiO_3 3,2 eV beträgt [36].

Keramik und Dünnschicht

SrTiO_3 und BaTiO_3 lassen sich über den kompletten Bereich der Zusammensetzung zu $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ mischen. Mit steigendem Sr-Anteil können die strukturellen

2. Grundlagen

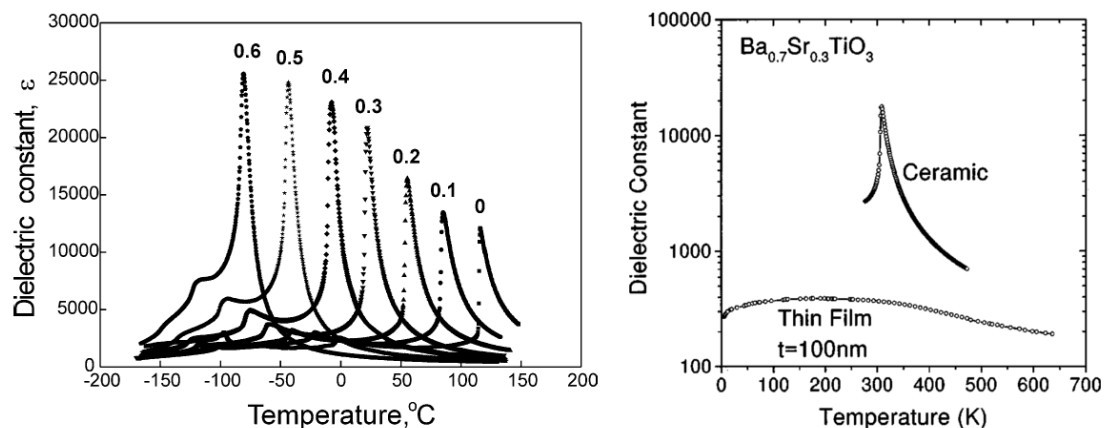


Abbildung 2.3.: Variation der relativen Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Sr-Anteile der keramischen Proben $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (links, aus [38]) und Vergleich zwischen der Keramik und Dünnschicht mit 30 % Sr-Anteil (rechts, aus [39]).

und dielektrischen Eigenschaften von $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ kontinuierlich zwischen BaTiO_3 und SrTiO_3 variiert werden [37, 38]. Die Abbildung 2.3 (links) zeigt die Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität von BST-Keramiken mit unterschiedlichen Ba/Sr-Verhältnissen nach [38]. Mit steigendem Sr-Anteil verschiebt das Maximum der relativen Permittivität, bei dem die Phasenumwandlung stattfindet, zu tieferen Temperaturen. Durch dieses Verhalten können gewünschte dielektrische Eigenschaften der BST-Keramiken durch die gezielte Steuerung der Zusammensetzung erhalten werden.

Wenn die Dimension des Materials zu Dünnschichten übergeht, das heißt, zum Submikron- und Nanometerbereich, ist ein signifikanter Unterschied zwischen der Keramik und Dünnschicht zu sehen, wie Abbildung 2.3 (rechts) zeigt [39]. Im Vergleich mit BST-Keramiken, ist die relative Permittivität der Dünnschichten wesentlich geringer und die Temperaturabhängigkeit weist kein scharfes Maximum auf.

Ein Serienkondensator-Modell mit einer gestörten Grenzflächenschicht, der sogenannte „dead layer“, der eine viel geringere relative Permittivität haben sollte, wurde als die Erklärung der verminderten dielektrischen Eigenschaften der Dünnschichten vorgeschlagen [40–42]. Der Ursprung dieser Grenzflächenschicht ist jedoch noch umstritten. Extrinsische Effekte, wie z. B. die Gitterspannung zwischen Substrat und Schicht [43–45] und Schicht-Nicht-Stöchiometrie [42], werden als die Ursachen der Ausbildung einer Grenzflächenschicht betrachtet. Solche gestörten Übergangsre-

gionen sind allerdings nicht nur makroskopisch an der Schicht/Substrat-Grenzfläche zu erwarten, sondern auch mikroskopisch an den Korngrenzen [46, 47]. Da die Korngrenzen aufgrund der kleineren Korngrößen eine wesentlich wichtigere Rolle in Dünnschichten als in Keramiken spielen, weichen die dielektrischen Eigenschaften der Dünnschichten stark ab. Durch Ionenstrahlätzen aus Einkristallen gewonnene BaTiO₃-Dünnschichten, die nahezu frei von Defekten, Korngrenzen und Gitterspannungen sind, zeigten ähnliche Eigenschaften wie die BaTiO₃-Keramiken [48, 49]. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass die dielektrische Eigenschaft der Dünnschicht unmittelbar von der chemischen und strukturellen Eigenschaft abhängt.

Das Vorhandensein von „dead layer“ ist jedoch nicht ausschließlich auf die extrinsischen Effekte zurückzuführen. Theoretische Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Störung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung an der Grenzfläche [50, 51] und unvollständige elektronische Abschirmung der metallischen Elektroden [41, 52, 53] zu einer intrinsischen Übergangsregion mit geringen Permittivitäten führen können. Weitere intrinsische Effekte, wie z. B. die Störung der Gitterschwingung aufgrund der sinkenden Dimension [54, 55], sollen auch berücksichtigt werden.

Trotz der verminderten relativen Permittivität ist die abgeschwächte Temperaturabhängigkeit von BST-Dünnschichten technisch gesehen nicht immer ein Nachteil, insbesondere für Mikrowellenkomponenten, die in der Regel in einer paraelektrischen Phase arbeiten sollen. Die BST-Dünnschichten zeigen keinen rasanten ferroelektrisch-paraelektrisch-Phasenübergang und dadurch keine eindeutige Hysterese. Demzufolge können stabilere dielektrische Eigenschaften auf einem breiteren Temperaturbereich erreicht werden.

Steuerbarkeit und Verlust

Die Steuerbarkeit τ der relativen Permittivität eines hysteresefreien Dielektrikums (Abbildung 2.1 (b)) ist als der Unterschied der unter einer anliegenden elektrischen Feldstärke gesteuerten Permittivität $\varepsilon(E)$ (äquivalent mit der Kapazität C eines das Dielektrikum beinhaltenden Kondensators) in Bezug auf die ungesteuerte Permittivität $\varepsilon(0)$ definiert:

$$\tau = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(E)}{\varepsilon(0)} = \frac{C(0) - C(E)}{C(0)}. \quad (2.8)$$

2. Grundlagen

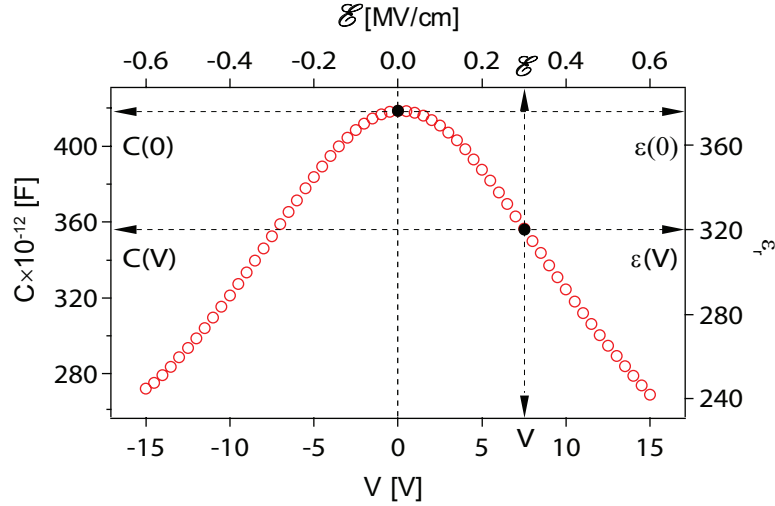


Abbildung 2.4.: Kapazität-Spannungs-Kennlinie eines $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Dünnschichtkondensators. Die Steuerbarkeit ist als die Differenz zwischen der ungesteuerten bzw. maximalen und der gesteuerten relativen Permittivität (oder Kapazität) normiert auf die ungesteuerten bzw. maximalen relativen Permittivität (oder Kapazität) definiert.

Eine typische experimentelle Kennlinie der Steuerbarkeit eines BST-Dünnschichtkondensators ist in Abbildung 2.4 illustriert. Die relative Permittivität wird mit dem Modell einer Parallelplattenstruktur nach Gleichung 2.4 berechnet. Hierbei ist die ungesteuerte Permittivität $\varepsilon(0)$ gleich der maximalen Permittivität ε_{\max} . Dies gilt jedoch nicht für ein Dielektrikum mit einer Hysterese (Abbildung 2.1 (c)), bei dem ε_{\max} bei einer bestimmten Feldstärke E' erreicht wird. Für solch ein Dielektrikum kann die Steuerbarkeit τ' wie folgt angegeben werden:

$$\tau' = \frac{\varepsilon_{\max}(E') - \varepsilon(E)}{\varepsilon_{\max}(E')} = \frac{C_{\max}(E') - C(E)}{C_{\max}(E')}. \quad (2.9)$$

Die physikalische Ursache der großen Steuerbarkeit der Perowskite lässt sich auf die Phononen der ionischen Kristallstruktur zurück führen. Die entgegengesetzt geladenen Ionen können gegeneinander schwingen und erzeugen dadurch lokale spontane Dipolmomente. Solche Gitterschwingungen zeigen eine starke Kopplung mit elektromagnetischen Wellen und werden als optische Phononen bezeichnet. Zudem werden sie nach dem Verhältnis zwischen der Auslenkung \mathbf{u} und dem Ausbreitungsvektor \mathbf{q} dem longitudinal optischen (LO, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{q}$) bzw. transversal optischen (TO, $\mathbf{u} \perp \mathbf{q}$) Zweig zugeordnet [26].

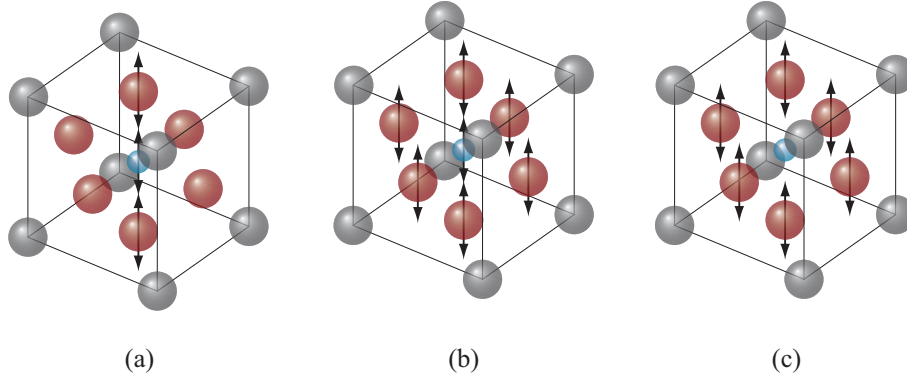


Abbildung 2.5.: Darstellung der transversal optischen Phononen in SrTiO_3 : Schwingung der linearen $\text{O}^{2-}\text{-Ti}^{4+}\text{-O}^{2-}$ -Kette bei zirka 540 cm^{-1} (a), Schwingung der Ti^{4+} - und O^{2-} -Ionen gegen das Sr-Untergitter bei zirka 180 cm^{-1} (b) und Schwingung des Sauerstoffoktaeders gegen die Untergitter der positiv geladenen Ionen bei zirka 87 cm^{-1} (c). (nach [4])

Lyddane, Sachs und Teller brachten 1941 die Resonanzfrequenz des TO- und LO-Phonons mit der statischen und optischen relativen Permittivität ($\epsilon_{r,s}$ und $\epsilon_{r,\infty}$) in Zusammenhang [56]:

$$\frac{\epsilon_{r,s}}{\epsilon_{r,\infty}} = \frac{\omega_{\text{LO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2}. \quad (2.10)$$

Dieses Verhältnis ist als Lyddane-Sachs-Teller (LST)-Relation bekannt und steht im Zusammenhang mit der elektrischen Feldabhängigkeit der relativen Permittivität. In einer Perowskit-Struktur, wie z. B. SrTiO_3 in Abbildung 2.5 dargestellt, entstehen drei verschiedene transversal optische Phononen im Infrarot-Wellenlängenbereich, die eng mit den Gitterschwingungen der Gitterstruktur verknüpft sind: (1) TO 1, die O^{2-} -Ionen bilden eine lineare Kette mit den Ti^{4+} -Ionen und deren Schwingung findet bei der höchsten Frequenz ($k_n \approx 540\text{ cm}^{-1} \rightarrow E = 6,695 \times 10^{-2}\text{ eV}$) statt; (2) TO 2, das Sauerstoffoktaeder zusammen mit dem Ti^{4+} -Ion schwingt gegen das Untergitter aus Sr^{2+} -Ionen bei der mittleren Frequenz ($k_n \approx 180\text{ cm}^{-1} \rightarrow E = 2,232 \times 10^{-2}\text{ eV}$); (3) TO 3, alle negativ geladenen Ionen schwingen gegen alle positiv geladenen Ionen, das heißt, das Sauerstoffoktaeder gegen die Untergitter aus Sr^{2+} - und Ti^{4+} -Ionen, bei der niedrigsten Frequenz ($k_n \approx 87\text{ cm}^{-1} \rightarrow E = 1,079 \times 10^{-2}\text{ eV}$).

Wenn die Schwingung der positiven und negativen Ionen als ein (un)harmonischer Oszillator betrachtet wird, hängt die Rückstellkraft mit der Resonanzfrequenz zusammen. Je niedriger die Resonanzfrequenz ist, desto kleiner ist die Rückstellkraft

2. Grundlagen

und „weicher“ ist der Oszillator. Im Falle des letzten transversal optischen Phonons TO 3 ist die Resonanzfrequenz am niedrigsten und deshalb wird dies als sogenannter „soft mode“ bezeichnet. Mit steigendem anliegenden elektrischen Feld wird die Rückstellkraft der Oszillation immer stärker, was zu einer erhöhten Resonanzfrequenz ω_{TO} und demzufolge einer erniedrigten statischen relativen Permittivität $\epsilon_{\text{r,s}}$ führt. Dieser Effekt heißt auf Englisch „soft mode hardening“ und ist für die Steuerbarkeit der relativen Permittivität von Perowskiten verantwortlich [57]. Die longitudinal optischen Phononen weisen deutlich höhere Resonanzfrequenzen als die transversal optischen Phononen auf und lassen sich deshalb durch Anlegen eines elektrischen Feldes wenig beeinflussen [58]. Eine ausführliche mathematische Behandlung der Steuerbarkeit wurde von Vendik et al. in [59, 60] berichtet.

Die Verluste eines BST-Kondensators unterscheiden sich zwischen intrinsischen Verlusten des Materials und extrinsischen Verlusten des Bauteils. Die fundamentale Ursache der intrinsischen Verluste ist die Wechselwirkung zwischen den elektromagnetischen Wellen und den Phononen des Materials. Ein Teil der Energie $\hbar\omega$ der propagierenden elektromagnetischen Wellen wird durch die Kollision mit der Gitterschwingung entzogen und zu Wärme umgewandelt. Dazu gehören, je nachdem wie viele Phononen beteiligt sind, der *Drei-Quanten-Mechanismus* [61, 62] und *Vier-Quanten-Mechanismus* [63, 64]. Die dadurch verursachten Verluste steigen mit zunehmender relativer Permittivität an. Zudem wird im Falle der verlorenen Zentrosymmetrie durch Anlegen eines elektrischen Feldes eine Änderung der Phononenfrequenz und demzufolge eine Relaxation der Phononenverteilungsfunktion auftreten. Die Verluste dieses Mechanismus heißen *Quasi-Debye-Verluste* [62, 65]. Alle drei Mechanismen addieren sich zu den intrinsischen Verlusten des Materials.

Neben den obigen fundamentalen Mechanismen treten noch zusätzliche intrinsische Verluste aufgrund der Materialqualität auf. Die Bewegung der geladenen Defekte (z. B. Sauerstoffleerstellen) durch das anliegende elektrische Feld führt zur Anregung von akustischen Wellen und trägt zu den Verlusten bei [66]. Das Wechselspiel zwischen verschiedenen intrinsischen Mechanismen hängt von der Stärke des DC-Steuerfeldes und der Frequenz der elektromagnetischen Wellen ab und unter gewissen Bedingungen kann eins davon dominierend sein.

Außer dem Dielektrikum besteht ein BST-Kondensator noch aus Elektroden und den Grenzflächen dazwischen, welche zu den extrinsischen Verlusten führen. Diese tragen zusammen mit den intrinsischen zu den gesamten Bauteilverlusten bei. Bei

niedrigen Frequenzen bis zu einigen 10 MHz dominieren die extrinsischen Verluste, die durch Leckströme vom DC-Steuerfeld verursacht werden. Solche Effekte sind besonders in Dünnschichtkondensatoren zu beobachten, denn die Leckströme in Dünnschichten hängen vorwiegend von den Dielektrikum/Elektrode-Grenzflächen ab. Bis hin in den Mikrowellenbereich sollen die Leckströme immer noch eine Rolle spielen, wobei die metallischen Verluste von den Elektroden jedoch überwiegen können (siehe Kapitel 7). Um die Bauteilverluste des BST-Kondensators zu senken, müssen daher Verbesserungen der Schicht, der Grenzfläche sowie des Elektrodenmaterials berücksichtigt werden.

Für den Einsatz von steuerbaren Kondensatoren als Mikrowellenkomponenten sind einerseits eine hohe Steuerbarkeit und andererseits ein geringer Verlust unerlässlich. Um verschiedene Bauteile bezüglich ihrer dielektrischen Eigenschaften miteinander vergleichen zu können, dient der Qualitätsfaktor (engl. figure of merit) η in dieser Arbeit als ein Maßstab, welcher aus der Multiplikation von der Steuerbarkeit und dem durchschnittlichen Gütefaktor für eine bestimmte Feldstärke entsteht:

$$\eta(E) = \tau(E)\tilde{Q}(E). \quad (2.11)$$

2.3.2. Aluminiumoxid

Aluminiumoxid (Al_2O_3) ist die Sauerstoffverbindung des Elements Aluminium und ein typischer Isolator mit einer Bandlücke von 8,8 eV [67]. Es entsteht im Allgemeinen in zwei kristallinen Formen – das rhomboedrische α - Al_2O_3 und das kubische γ - Al_2O_3 , mineralogisch als Tonerde und Korund (Saphir) bezeichnet. Die Dehydratation des Ausgangsstoffs Bauxit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bei der Temperatur unter 1.000 °C führt zu γ - Al_2O_3 , welches über 1.000 °C zu α - Al_2O_3 konvertiert. Die Umwandlung ist nicht umkehrbar und das polymorphe α - Al_2O_3 bleibt bis zu seinem Schmelzpunkt von 2.050 °C stabil [68].

Aluminiumoxid bietet als Elektrokeramik viele gute Eigenschaften für technische Anwendungen. Es gehört zu den härtesten Materialien [69] und weist eine hohe thermische Leitfähigkeit von etwa $40 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ sowie einen hohen spezifischen Widerstand bis zu $10^{13} \Omega\text{m}$ auf [68]. Mit seiner vergleichbar hohen relativen Permittivität ($\epsilon_r \approx 8 - 10$) und geringen dielektrischen Verlusten ($\tan \delta < 10^{-3}$) eignet sich Al_2O_3 für die Anwendungen als Hochspannungs- und Mikrowellenkomponente [68].

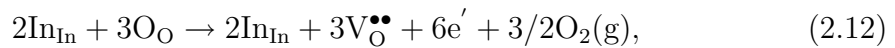
2. Grundlagen

Ähnlich wie die Keramik, befindet sich auch die Al_2O_3 -Dünnschicht in vielen Bereichen im Einsatz, wie z. B. als Korrosionsschutzschicht [70, 71] oder als Gate-Oxid für die CMOS-Technologie [72–74]. Mittels verschiedener Methoden können Al_2O_3 -Dünnschichten abgeschieden werden. Dazu gehören physikalische Gasphasenabscheidung (z. B. Katodenzerstäubung [75]), Sol-Gel-Prozess [76], Ionenstrahl-gestützte Deposition (engl. ion beam assisted deposition) [70] und chemische Gasphasenabscheidung (z. B. MOCVD [77] und ALD [78]).

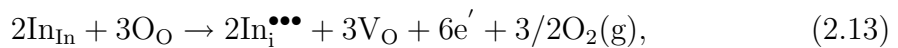
2.3.3. Zinn-dotiertes Indiumoxid

Zinn-dotiertes Indiumoxid ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, Abk. ITO) ist ein transparentes leitfähiges Material, das sowohl in Photovoltaik [25] und organischen Leuchtdioden [23], als auch für die wärmereflektierende Beschichtung [79], eingesetzt wird. Es kann in zwei verschiedenen Modifikationen kristallisieren, in einer kubischen Bixbyit-Struktur ($\text{Ia}\bar{3}$, $a = 10,117 \text{ \AA}$) [80] und in einer rhomboedrischen Korund-Struktur ($\text{R}\bar{3}\text{c}$, $a = 5,487 \text{ \AA}$ und $c = 14,51 \text{ \AA}$) [81]. Bei der Korund-Struktur handelt es sich in der Regel um eine Hochdruck- und Hochtemperatur-Phase, die für die Anwendung als Sensoren eingesetzt werden kann [82]. Die Bixbyit-Struktur hat zwei kristallographisch unterschiedliche Kation-Plätze von Indium bzw. Zinn, während die Sauerstoff-Anionen alle auf äquivalenten Gitterpositionen sitzen. Die Kation-Plätze besitzen eine 6-fache Koordination, die Anion-Plätze hingegen eine 4-fache [80].

Undotiertes Indiumoxid ist ein n-Typ-Halbleiter, dessen freie Elektronen auf intrinsischen Donatoren, nämlich Sauerstoffleerstellen $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$:



oder interstitielle Indiumatome $\text{In}_{\text{i}}^{\bullet\bullet\bullet}$:



zurückgeführt werden können [83, 84]. Hierbei deuten In_{In} und O_{O} die neutralen Indium- und Sauerstoffatome bei den regulären Plätzen an, während V_{O} und $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ die neutralen bzw. doppelt ionisierten Sauerstoffleerstellen bezeichnen.

Die Leitfähigkeit von In_2O_3 kann durch eine Dotierung mit Zinn erhöht werden, die die Indiumatome substituieren (Sn_{In}). Dabei bietet das Sn-Kation (Sn^{4+}) ein Valenzelektron mehr als das In-Kation (In^{3+}), das schließlich zur Elektronen-Leitung führt. Bei hinreichend hoher Zinn-Konzentration wird die Ladungsträgerkonzentration hauptsächlich durch die Zinn-Dotierung bestimmt, wobei die Ausbildung von neutralen $(2\text{Sn}_{\text{In}}\text{O}_i)^x$ -Komplexen eine weitere Zunahme von freien Elektronen verhindert [85]. Frank und Köstlin untersuchten die elektrische Eigenschaft des ITO in Abhängigkeit der Zinn-Dotierung von 1 bis 20 at.% und erreichten eine maximale Ladungsträgerkonzentration von $1,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und Leitfähigkeit von $1,3 \cdot 10^6 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ bei einer Zinn-Dotierung von 9 at.% [86]. Die nachträglichen Gasbehandlungen zeigten, dass bei einer bestimmten Zinn-Konzentration die Konzentration und Mobilität der Ladungsträger unter oxidierenden Bedingungen, aufgrund der Kompensation von Dotieratomen durch Sauerstoff abnehmen. Die beiden Parameter können durch eine angemessene reduzierende Behandlung wieder erhöht werden. Diese besondere Eigenschaft von ITO bietet die Möglichkeit, gewünschte elektrische Eigenschaften durch eine gezielte Manipulation der Zinn-Dotierung sowie des Sauerstoffpartialdrucks anzupassen.

2.3.4. Platin

Platin (Pt) ist eins der acht klassischen Edelmetalle, die nicht nur kostbar sind, sondern auch ausgezeichnete Eigenschaften bieten – sie sind weich, dehnbar und korrosionsbeständig. Es gibt eine Vielzahl von Einsatzgebieten für Platin, unter anderem als Thermoelement oder Katalysator. Als Material zum elektrischen Kontakt wird Platin auch häufig verwendet, wenn eine hohe thermische und chemische Stabilität sowie eine inerte Grenzfläche während des Prozesses erforderlich sind.

Platin besitzt eine kubisch-flächenzentrierte (engl. face-centered cubic, Abk. fcc) Kristallstruktur mit einem Atomabstand von 0,1387 nm [87]. Im Vergleich mit anderen Metallen, weist Platin eine relativ hohe Austrittsarbeit von 5,7 eV [88] auf (Tabelle 2.1), was im Prinzip für die Ausbildung einer hohen Schottky-Barriere an der Metall/n-Halbleiter-Grenzfläche für die Elektronen-Injektion bevorzugt wird (siehe Abschnitt 2.4) [89, 90]. Ein Nachteil für Platin als Elektrodenmaterial, neben seinem hohen Preis, ist die relativ niedrige elektrische Leitfähigkeit, insbesondere

2. Grundlagen

bei Mikrowellenfrequenzen, wo der Widerstand der Elektroden zu erheblichen metallischen Verlusten führen wird. Die Erhöhung der Schichtdicke von Pt-Elektroden kann eine Verbesserung der Verluste erreichen [91, 92], ist allerdings technisch und wirtschaftlich nicht immer durchführbar. Die Abscheidung der Pt-Schicht im μm -Bereich führt nicht nur zu hohem Zeitaufwand und Betriebskosten, sondern auch zu mehreren technischen Problemen wie Ausbildung von Erhebungen und Delaminierung [93, 94].

Tabelle 2.1.: Austrittsarbeiten ϕ [88] und elektrische Leitfähigkeiten σ bei Raumtemperatur [87] einiger üblicher Metalle.

Metall		ϕ [eV]	σ [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]
Silber	fcc (111)	4,74	$6,8 \cdot 10^7$
	fcc (100)	4,64	
	fcc (110)	4,52	
Kupfer	fcc (111)	4,94	$6,0 \cdot 10^7$
	fcc (100)	4,59	
	fcc (110)	4,48	
Gold	fcc (111)	5,31	$4,3 \cdot 10^7$
	fcc (100)	5,47	
	fcc (110)	5,40	
Aluminium	fcc (111)	4,24	$3,8 \cdot 10^7$
Platin	fcc (111)	5,70	$0,9 \cdot 10^7$

Trotz einiger Nachteile bleibt das Platin, zumindest für die untere Elektrode, einer der wenigen Kandidaten zur Metallisierung der BST-Dünnschichtkondensatoren, aufgrund seiner hervorragenden Beständigkeit gegen die notwendigen hohen Substrattemperaturen und Sauerstoffgehalte während der BST-Deposition. Die Suche nach anderen Elektrodenmaterialien bzw. Passivierungsschichten zwischen Elektroden und der BST-Schicht, um die Kosten und metallischen Verluste zu reduzieren, ist jedoch von großem technologischem Interesse [95, 96].

2.4. Barrierenbildung an der Metall/Halbleiter-Grenzfläche

Wenn ein Metall mit einem Halbleiter in Kontakt gebracht wird, bildet sich eine Energiebarriere an der Grenzfläche. Diese Barriere kann den Transport der Ladungsträger stark behindern und dient als ein Kennwert der Metall/Halbleiter-Grenzfläche. Das Modell, das eine ideale Situation beschreibt, wurde von Schottky 1939 eingebracht [97] und wird oft als Schottky-Barriere bezeichnet.

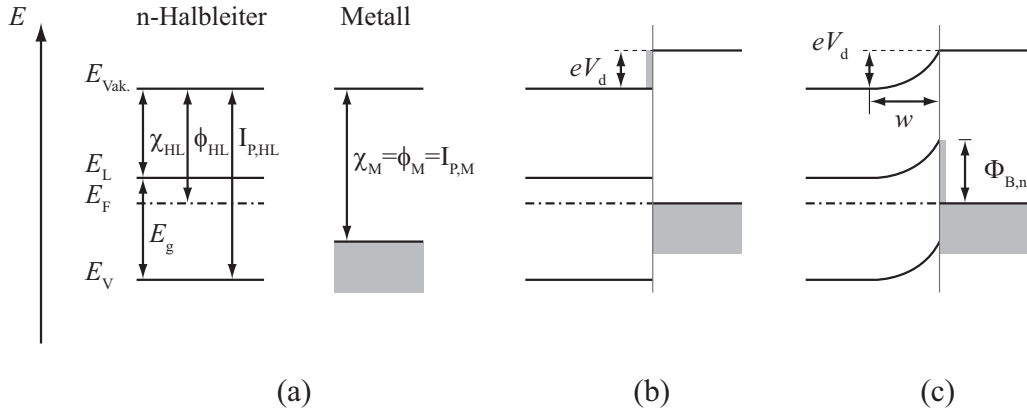


Abbildung 2.6.: Barrierenbildung an einer Metall/n-Halbleiter-Grenzfläche nach Schottky-Modell: vor Kontakt (a), Angleichung von Fermi-niveau E_F (b) und Angleichung von Vakuumniveau $E_{\text{Vak.}}$ (c). Die Barrierenhöhe $\Phi_{B,n}$ für Elektronen ergibt sich aus der Differenz der Elektronenaffinitäten χ ($\Phi_{B,p}$ für Löcher ergibt sich aus der Differenz der Ionisierungsenergie I_P). Die Bandverbiegung bezeichnet eV_d und ergibt sich aus der Differenz der Austrittsarbeiten ϕ . Die Abkürzung HL und M stehen für Halbleiter und Metall.

Die Barrierenbildung nach dem Schottky-Modell ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Hierzu werden die Oberflächenpotentiale von Halbleitern und Metallen betrachtet, welche in Abbildung 2.6 (a) skizziert sind. Die Austrittsarbeit ϕ ist durch den Abstand des Fermi-niveaus E_F vom Vakuumniveau $E_{\text{Vak.}}$ gegeben. Die Elektronenaffinität χ repräsentiert die Energiedifferenz zwischen Vakuumniveau und Leitungsbandminimum E_L , während der Abstand zwischen Vakuumniveau und Valenzbandmaximum E_V als Ionisierungsenergie I_P bezeichnet wird. Die Bandlücke E_g des Halbleiters entspricht der Differenz zwischen χ_{HL} und $I_{P,\text{HL}}$. Für Metalle sind die drei Größen gleich, da sie keine Bandlücke aufweisen.

Wenn die Austrittsarbeit des Metalls größer als die des Halbleiters ist, dann fließen bei der Kontaktbildung Elektronen vom Halbleiter in das Metall und die Fermi-niveaus gleichen sich an (Abbildung 2.6 (b)). Der Transfer der Elektronen führt zur

2. Grundlagen

Ionisierung der Dotieratome in der Nähe der Grenzfläche und damit zur Ausbildung einer Raumladungszone mit einer Breite w . Die Bandverbiegung (eV_d) kompensiert den Unterschied in der Austrittsarbeit und führt zur Angleichung der Vakuumniveaus (Abbildung 2.6 (c)). Die Barrierenhöhe $\Phi_{B,n}$ für Elektronen, die als der Abstand $E_L - E_F$ an der Grenzfläche definiert ist, ergibt sich aus der Differenz der Elektronenaffinitäten χ

$$\Phi_{B,n} = \phi_M - \chi_{HL} = \chi_M - \chi_{HL}, \quad (2.14)$$

während die Barrierenhöhe $\Phi_{B,p}$ für Löcher ($E_F - E_V$ an der Grenzfläche), die hier nicht gezeigt wird, sich aus der Differenz der Ionisierungsenergien I_P ergibt

$$\Phi_{B,p} = I_{P,HL} - \phi_M = I_{P,HL} - I_{P,M}. \quad (2.15)$$

Wenn die Austrittsarbeit des Metalls kleiner als die Elektronenaffinität bzw. größer als die Ionisierungsenergie ist, dann ist die Barrierenhöhe nach dem Schottky-Modell im Wesentlichen durch die Größe der Bandlücke gegeben. Liegt die Austrittsarbeit des Metalls dazwischen, so sollten die Barrierenhöhen entsprechend Gleichung 2.14 bzw. 2.15 linear mit ϕ_M variieren. Dies wird durch einen Grenzflächenindex S , welcher die Steigung in der Auftragung der Barrierenhöhe gegen die Austrittsarbeit des Metalls ist, bezeichnet. Für das Schottky-Modell ist $S = 1$ (*Schottky-Limit*).

Das Schottky-Modell, oft auch als Elektronenaffinitätsregel bekannt, ist jedoch nicht anwendbar für eine Vorhersage der Barrierenhöhe an Metall/Halbleiter-Grenzflächen. In der Tat zeigen viele kovalent gebundene Halbleiter, wie z. B. Si, Ge und GaAs, eine deutlich geringere Variation der Barrierenhöhe mit der Austrittsarbeit des Metalls im Vergleich zum Schottky-Limit [98]. Daher ist der Grenzflächenindex nur wenig größer als null und das Fermi-niveau an der Grenzfläche solcher Halbleiter liegt fast immer bei der gleichen Energie. Dieses Verhalten wird als *Fermi-level pinning* bezeichnet. Das Fermi-level pinning wird durch elektronische Zustände an der Grenzfläche verursacht. Um deren Einfluss zu erklären, soll zunächst eine Halbleiter-Oberfläche mit Oberflächenzuständen betrachtet werden. Die Oberflächenzustände können ursächlich durch nicht abgesättigte chemische Bindungen an der Oberfläche bedingt sein und weisen eine allgemeine Energieverteilung in der Bandlücke auf. Wenn die Oberflächenzustände bis zu einem bestimmten Niveau, dem sogenannten

2.4. Barrierenbildung an der Metall/Halbleiter-Grenzfläche

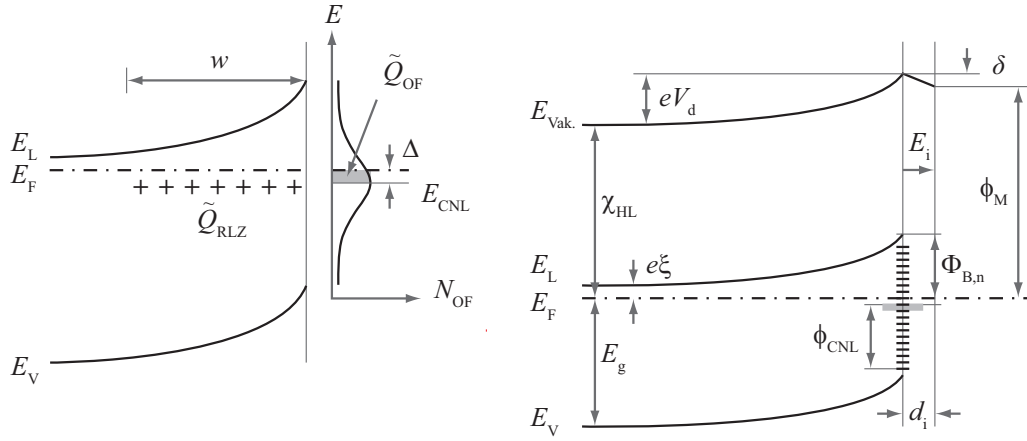


Abbildung 2.7.: Links: Verlauf der Energiebänder eines n-dotierten Halbleiters mit geladenen Oberflächenzuständen. Die positive Ladung in der Raumladungszone \tilde{Q}_{RLZ} wird durch die negative Ladung an der Oberfläche des Halbleiters \tilde{Q}_{OF} kompensiert, welche durch eine Lage des Fermi-niveaus von Δ oberhalb des Ladungsneutralitätsniveaus E_{CNL} bedingt ist. Rechts: Darstellung der Metall/Halbleiter-Grenzfläche nach dem Modell von Cowley und Sze [99]. Das Metall wird durch eine Schicht vom Halbleiter getrennt, in der sich die Grenzflächenzustände befinden. Die zur Berechnung der Barrierenhöhe notwendigen Größen sind in dem Diagramm gegeben.

Ladungsneutralitätsniveau (engl. charge neutrality level, E_{CNL}) befüllt sind, trägt die Oberfläche weder eine positive noch eine negative Ladung. Liegt das Fermi-niveau des Halbleiters nicht bei der Lage des Ladungsneutralitätsniveaus, trägt die Oberfläche eine negative ($E_F > E_{CNL}$) oder positive ($E_F < E_{CNL}$) Ladung. Diese kann durch eine entgegengesetzte Raumladung, verursacht durch eine Bandverbiegung, kompensiert werden, wie in Abbildung 2.7 (links) dargestellt, so dass die Ladungsneutralität

$$\tilde{Q}_{RLZ} + \tilde{Q}_{OF} = 0, \quad (2.16)$$

erfüllt ist. Hierbei sind \tilde{Q}_{RLZ} und \tilde{Q}_{OF} die Ladungen der Raumladungszone bzw. Oberflächenzustände.

Ab einer gewissen Konzentration von Oberflächenzuständen stimmt das Fermi-niveau an der Oberfläche mit dem Ladungsneutralitätsniveau nahezu überein. Das bedeutet, dass das Fermi-niveau an der Oberfläche nicht mehr von der Dotierung abhängt und immer bei derselben Lage an der Oberfläche liegt.

Analog zu den Oberflächenzuständen können auch an der Grenzfläche elektronische Niveaus in der Bandlücke aufgrund der Ankopplung der Wellenfunktion des Metalls

2. Grundlagen

an die des Halbleiters existieren. Durch die metallinduzierten Grenzflächenzustände (engl. metal induced gap states, Abk. MIGS) [100] variiert die Barrierenhöhe kaum mit der Austrittsarbeit des Metalls und demzufolge ist der Grenzflächenindex S nahezu null (*Bardeen-Limit*). Je nach der Konzentration der Oberflächen- bzw. Grenzflächenzustände, nähern sich die kovalent gebundenen Kristalle wie Si und GaAs dem Bardeen-Limit, während sich die ionischen Kristalle wie NaCl und ZnO in der Nähe vom Schottky-Limit befinden [101].

Cowley und Sze präsentierten 1965 ein empirisches Modell, mit dem die Barrierenhöhe an der Metall/Halbleiter-Grenzfläche in Abhängigkeit der Grenzflächenzustandsdichte berechnet werden kann [99]. Wie Abbildung 2.7 (rechts) zeigt, wird bei diesem Modell angenommen, dass die Grenzflächenzustände durch eine isolierende Schicht mit einer Dicke d_i und einer relativen Permittivität ε_i vom Metall getrennt sind. Unter Ladungsneutralität gilt

$$\tilde{Q}_{\text{RLZ}} + \tilde{Q}_{\text{GF}} + \tilde{Q}_{\text{M}} = 0, \quad (2.17)$$

wobei \tilde{Q}_{M} die Oberflächenladung des Metalls ist. Die Barrierenhöhe ergibt sich nach Cowley und Sze aus

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{B,n}} = & c_2(\phi_{\text{M}} - \chi_{\text{HL}}) + (1 - c_2)(E_{\text{g}} - \phi_{\text{CNL}}) \\ & + \left\{ \frac{c_1 c_2^2}{2} - c_2^{3/2} \left[c_1(\phi_{\text{M}} - \chi_{\text{HL}}) + (1 - c_2) \frac{c_1}{c_2} (E_{\text{g}} - \phi_{\text{CNL}}) - \frac{c_1}{c_2} \xi + \frac{c_1^2 c_2}{4} \right]^{1/2} \right\}, \end{aligned} \quad (2.18)$$

mit ϕ_{CNL} dem Abstand zwischen Ladungsneutralitätsniveau und Valenzbandmaximum, $q\xi$ dem Abstand zwischen Fermi-niveau und Leitungsbandminimum im Inneren des Halbleiters und c_1, c_2 wie folgt

$$c_1 = \frac{2q\varepsilon_{\text{HL}}\varepsilon_0 N_{\text{D}} d_i^2}{(\varepsilon_i \varepsilon_0)^2}, \quad (2.19)$$

$$c_2 = \frac{\varepsilon_i \varepsilon_0}{\varepsilon_i \varepsilon_0 + q d_i N_{\text{GF}}}. \quad (2.20)$$

Hierbei sind N_{D} und ε_{HL} die Ladungsträgerkonzentration und relative Permittivität des Halbleiters und N_{GF} die Dichte der Grenzflächenzustände. Der Term in den geschweiften Klammern ist im Allgemeinen vernachlässigbar und die Konstante

c_2 entspricht dem Grenzflächenindex S . Für eine kleine Dichte von Grenzflächenzuständen nimmt c_2 einen Wert von 1 an, wobei der erste Teil von Gleichung 2.18 zum Schottky-Limit mit $\Phi_{B,n} \approx \phi_M - \chi_{HL}$ vereinfacht. Im Gegensatz dazu, nimmt c_2 einen Wert von 0 für eine hohe Dichte von Grenzflächenzuständen an. Dann führt Gleichung 2.18 zu $\Phi_{B,n} \approx E_g - \phi_{CNL}$ und es gilt das Fermi-level pinning.

Obwohl das Schottky-Modell die Barrierenhöhen für die meisten Fälle nicht ganz richtig vorhersagen kann, kommt diesem Modell trotzdem wichtige Bedeutung zu. Oft sind keine anderen Werte zur Vorhersage der Barrierenhöhen verfügbar, sodass häufig auf die Elektronenaffinitätsregel für eine erste grobe Abschätzung zurückgegriffen wird. Andererseits können auch die Berechnungen der Barrierenhöhen mit Berücksichtigung der Grenzflächenzustände nicht immer eine zuverlässigere Voraussage für alle Bandanpassungen liefern, da der Grad des Pinnings nicht bekannt ist. Letztendlich sind die Werte vorzugsweise experimentell zu bestimmen, um zu sehen ob eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment existiert.

2.5. Transportmechanismen in Dünnschichten

Obwohl eine elektrische Leitfähigkeit in Kondensatoren in der Regel nicht erwünscht ist, sind in der Praxis die dielektrischen Materialien (z. B. BST oder PZT), im Besonderen in Dünnschichtform, nie ein idealer Isolator. Der Ladungstransport in solchen Materialien hängt von der Volumen- sowie Grenzflächeneigenschaft ab. Die Ladungsträger müssen zuerst von Elektroden in die Dünnschicht injiziert und dann im Volumen transportiert werden. Beide Teilschritte sind wesentlich für den gesamten Ladungstransport, wobei die Größe des Leckstroms oft entweder durch den einen oder den anderen Mechanismus begrenzt wird. Für die Injektion der Ladungsträger spielt die Grenzfläche die entscheidende Rolle, in erster Linie die Barrierenhöhe an der Grenzfläche. Weitere Faktoren, wie zum Beispiel Mobilität der Ladungsträger, Zustandsdichte und Permittivität, müssen ebenfalls berücksichtigt werden.

Die Modellierung des Transportmechanismus von Ladungsträgern ist ein wichtiges Thema für Dünnschichtbauteile. Die häufigsten in Dünnschichten beobachteten Mechanismen werden in diesem Abschnitt zusammengefasst. Soweit nicht explizit angegeben, sind die Beschreibungen den Referenzen [102–104] entnommen.

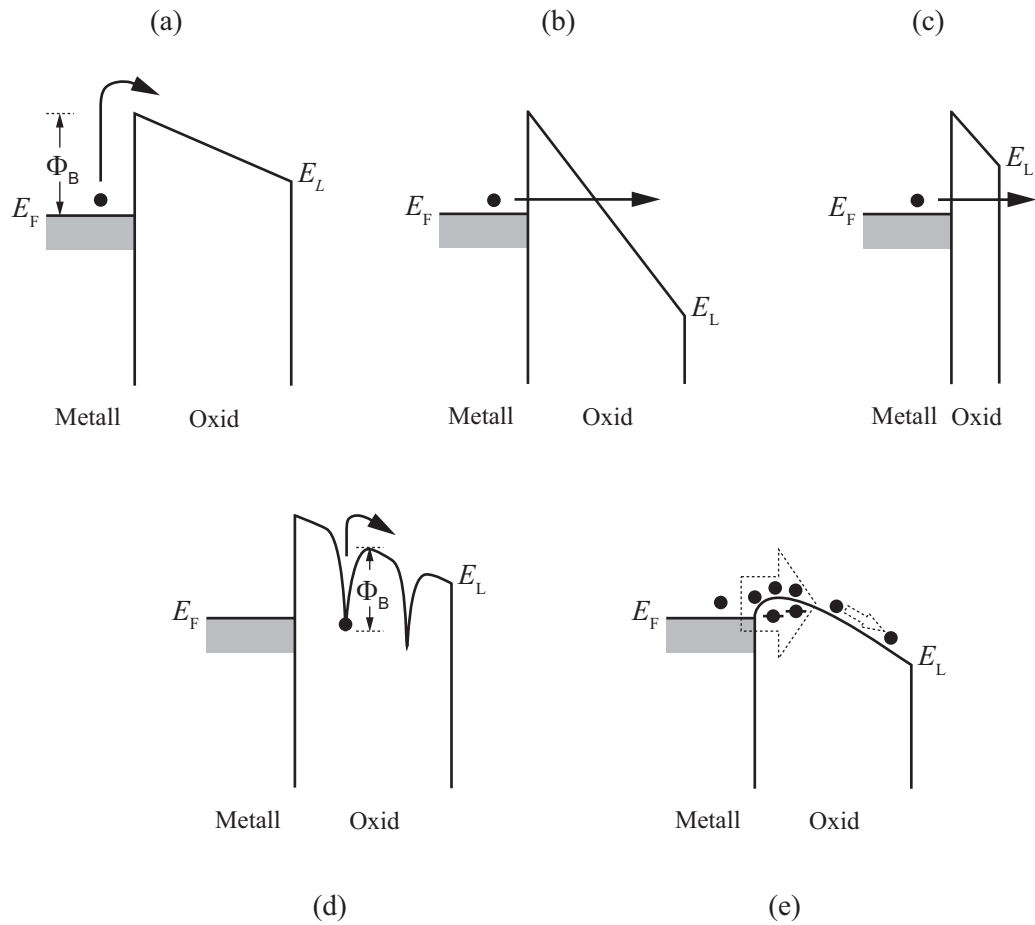


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung der Transportmechanismen für thermionische Emission (a), Fowler-Nordheim-Tunneln (b), direktes Tunneln (c), Poole-Frenkel-Emission (d) und raumladungsbegrenzten Strom (e). Hier wird exemplarisch nur der Transport von Elektronen (Punkte) dargestellt.

2.5.1. Schottky-thermionische-Emission

Schottky-thermionische-Emission ist eine der meist beobachteten Mechanismen für die Ladungsträgerinjektion in oxidischen Dünnschichten mit Perowskitstruktur. Das Modell besteht aus zwei Beiträgen, das heißt, thermionischer Emission der Ladungsträgern über die Schottky-Barriere und Verringerung der Schottky-Barriere durch die Bildkraft (engl. image force lowering), wie in Abbildung 2.8 (a) bzw. 2.9 (a) dargestellt. Die Stromdichte J kann durch die Richardson-Schottky-Gleichung beschrieben werden,

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B - \Delta\Phi}{kT}\right), \quad A^* = 4\pi q m^* k^2 / h^3. \quad (2.21)$$

Hierbei sind A^* die effektive Richardson-Konstante, T die Temperatur, Φ_B die Barrierenhöhe, $\Delta\Phi$ die Verringerung der Barrierenhöhe, k die Boltzmann-Konstante, m^* die effektive Masse des Elektrons (bzw. des Lochs) und h die Planck-Konstante.

Der thermionische Emissionsstrom zeigt eine exponentielle Abhängigkeit von Φ_B und $1/T$. Zudem gibt es in Gegenwart eines elektrischen Feldes und der Bildkraft eine zusätzliche Erhöhung des Stroms durch die Verringerung der Barrierenhöhe $\Delta\Phi$ (Schottky-Effekt), wie in Abbildung 2.9 (a) schematisch dargestellt. Wenn ein Elektron von der Metall-Elektrode durch Anlegen eines elektrischen Feldes in die Oxid-Schicht injiziert wird, wird an der Metalloberfläche eine Ladung induziert. Die resultierende Potentialverteilung entspricht dem Bildladungspotential, welche eine Coulomb-Anziehungskraft zur Folge hat:

$$F = \frac{-q^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0 x^2}, \quad (2.22)$$

wobei ϵ_r und ϵ_0 die statische relative Permittivität des Materials bzw. Permittivität des Vakuums sind. Die zu verrichtende Arbeit eines Elektrons von unendlich weiter Entfernung bis zum Punkt- x ist

$$E(x) = \int_{\infty}^x F dx = \frac{-q^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0 x}. \quad (2.23)$$

2. Grundlagen

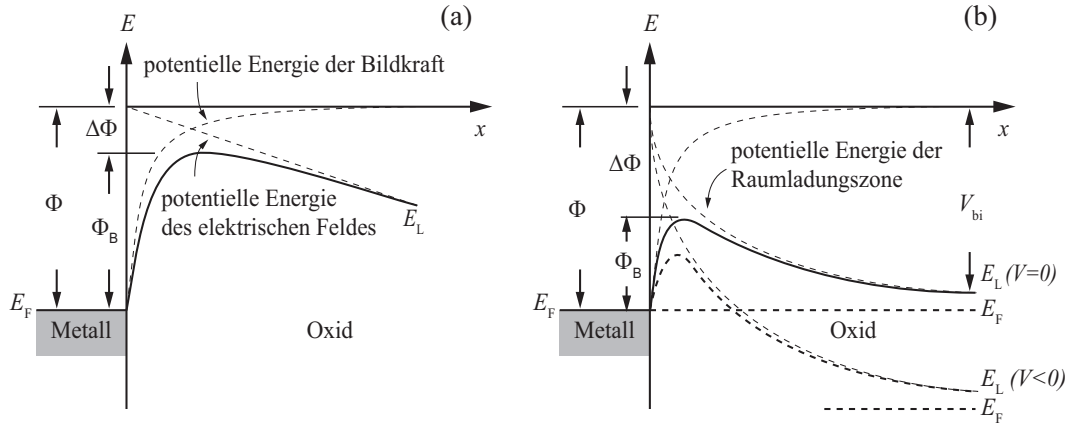


Abbildung 2.9.: Energiebanddiagramm zwischen einem Metall und einem undotierten (a) und n-dotierten Oxid (b). Φ ist die Barrierenhöhe für das undotierte Oxid nach der Kontaktbildung. Für das undotierte Oxid wird die effektive Barrierenhöhe Φ_B durch die Bildkraft und das elektrische Feld um $\Delta\Phi$ verringert. Für das n-dotierte Oxid zeigt der Potentialverlauf in der Raumladungszone einen zusätzlichen Beitrag zur Verringerung der Barrierenhöhe.

Wenn zusätzlich ein konstantes elektrisches Feld \mathcal{E} angelegt ist, welches in undotierten Materialien gleichmäßig verteilt wird, ist die gesamte potentielle Energie gegeben durch

$$E(x) = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0 x} - q|\mathcal{E}|x. \quad (2.24)$$

Das Maximum der potentiellen Energie bezeichnet die effektive Barrierenhöhe Φ_B und ergibt die Verringerung der Barrierenhöhe $\Delta\Phi$ gegenüber der feldfreien bzw. bildladungsfreien Situation

$$\Delta\Phi = \sqrt{\frac{q^3\mathcal{E}}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}}, \quad (2.25)$$

was die oft beobachtete \sqrt{V} -Abhängigkeit des Leckstroms beschreibt.

Für das n-dotierte Material in Abbildung 2.9 (b) bringt das Dotierprofil einen zusätzlichen Beitrag zu $\Delta\Phi$ ein, da die potentielle Energie in der Raumladungszone einen steileren Verlauf aufweist. Das Maximum der potentiellen Energie in der Raumladungszone ist in der Näherung vollständiger Verarmung gegeben durch

$$\mathcal{E}_m = \sqrt{\frac{2qN_D| - V_{bi} + V_R|}{\epsilon_0\epsilon_r}}, \quad (2.26)$$

wobei N_D die Dotierkonzentration, V_{bi} die Diffusionsspannung (engl. built-in voltage) und V_R die angelegte Spannung in Sperrrichtung sind [105, 106]. Die Dotierung in Perowskiten wird in der Regel durch Defekte, wie z. B. Sauerstoffleerstellen in $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ (n-Typ) [107] oder Blei-Defizienz in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (p-Typ) [108, 109], erzeugt.

Nach Ersetzen von \mathcal{E}_m in Gleichung 2.25 ist

$$\Delta\Phi = q \left(\frac{q^3 N_D | -V_{bi} + V_R |}{8\pi^2 \epsilon_0^3 \epsilon_r^3} \right)^{1/4}. \quad (2.27)$$

Die Ladungsträgerinjektion ist weiterhin durch Gleichung 2.21 nur dann richtig beschrieben, wenn die elektronische mittlere freie Weglänge des Materials gleich oder größer als die Schichtdicke ist. Für Materialien, wie z. B. BST-Dünnschichten, in denen die elektronische mittlere freie Weglänge in der Regel kleiner als die Schichtdicke ist, muss auch die Volumeneigenschaft berücksichtigt werden. Dann muss die modifizierte Schottky-Gleichung von Simmons verwendet werden [110, 111],

$$J = q N_C \mu \mathcal{E} \exp \left(-\frac{\Phi_B - \Delta\Phi}{kT} \right), \quad N_C = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (2.28)$$

wobei μ die Mobilität der Ladungsträger und N_C die effektive Zustandsdichte im Leitungsband sind. Gleichung 2.25 unterscheidet sich von Gleichung 2.21 nur im Vorfaktor. Mit ihr lässt sich das Strom-Spannungs-Verhalten von BST-Dünnschichten im Bereich von geringer oder mittlerer elektrischer Feldstärke (i. A. $< 10 \text{ MV/cm}$ für BST) besser interpretieren als mit Gleichung 2.21 [110].

2.5.2. Fowler-Nordheim-Tunneln

Abbildung 2.8 (b) zeigt den zweiten Injektionsmechanismus, der auch für BST beschrieben wurde, nämlich das Fowler-Nordheim-Tunneln (auch als Feldemission bezeichnet). Die Elektronen (bzw. Löcher) tunneln mit Hilfe der großen elektrischen Feldstärke durch einen Teil einer dreieckigen Barriere in das Leitungsband (bzw. Valenzband) des Oxids.

2. Grundlagen

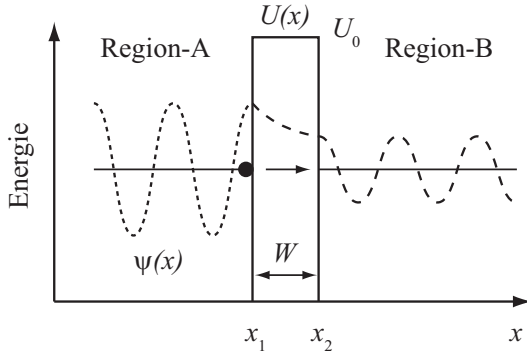


Abbildung 2.10.: Die Wellenfunktion zeigt das Elektron-Tunneln durch eine rechteckige Barriere mit potentieller Energie U_0 und Breite W (nach [102]).

Tunneln ist ein quantenmechanisches Phänomen, wobei die Elektronen von ihrer Wellenfunktion Ψ repräsentiert werden. Die Wellenfunktion endet nicht an einer finiten Potentialbarriere, sondern kann die Barriere penetrieren, wie in Abbildung 2.10 illustriert. Um die Wahrscheinlichkeit des Tunnelprozesses zu kalkulieren, soll die Wellenfunktion Ψ aus der Schrödinger-Gleichung bestimmt werden [112]:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m^*}{\hbar^2} (E - U(x)) \Psi = 0. \quad (2.29)$$

Im Falle einer einfachen rechteckigen Barriere mit Höhe U_0 und Breite W , hat Ψ eine generelle Form von $\exp(\pm ikx)$, wobei $k = \sqrt{2m^*(E - U_0)}/\hbar$ ist. Da $U_0 > E$ ist, ist k rein imaginär, d. h. die Wellenfunktion klingt im Barrierenbereich exponentiell ab. Die Wahrscheinlichkeit des Tunnelns ergibt sich nach Einsetzen der Anschlussbedingungen der Wellenfunktion an den beiden Grenzflächen und ist gegeben durch

$$\begin{aligned} T_t &= \frac{|\Psi_B|^2}{|\Psi_A|^2} = \left[1 + \frac{U_0^2 \sinh^2(|k|W)}{4E(U_0 - E)} \right]^{-1} \\ &\approx \frac{16E(U_0 - E)}{U_0^2} \exp \left[-2\sqrt{\frac{2m^*(U_0 - E)}{\hbar^2}} W \right]. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Für kompliziertere Barrierenformen wird die Schrödinger-Gleichung durch die WKB- (Wentzel-Kramers-Brillouin) Approximation genähert, wenn das Potential $U(x)$ nicht stark variiert. Demzufolge hat die Wellenfunktion eine Form von $\exp \int ik(x) dx$ und die Wahrscheinlichkeit ergibt sich aus

$$\begin{aligned}
 T_t &= \frac{|\Psi_B|^2}{|\Psi_A|^2} \approx \exp\left(-2 \int_{x_1}^{x_2} |k(x)| dx\right) \\
 &\approx \exp\left(-2 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}(U(x) - E)} dx\right).
 \end{aligned}
 \tag{2.31}$$

Der Tunnelstrom kann durch das Produkt der Anzahl der verfügbaren Ladungsträger in der Region-A und der Anzahl der leeren Zustände in der Region-B berechnet werden,

$$J_t = \frac{qm^*}{2\pi^2\hbar^3} \int F_A N_A T_t (1 - F_B) N_B dE, \tag{2.32}$$

wobei F_A , F_B , N_A und N_B die Fermi-Dirac-Verteilungen und Zustandsdichten in den entsprechenden Regionen sind. Unter Betrachtung der Tunnelwahrscheinlichkeit und der dreieckigen Barriere ergibt sich der Fowler-Nordheim-Strom wie folgt

$$J = \frac{q^3 \mathcal{E}^2}{16\pi^2 \hbar \Phi_B} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*}\Phi_B^3}{3\hbar q \mathcal{E}}\right). \tag{2.33}$$

Im Gegenteil zur Schottky-Emission hängt FN-Tunneln nicht von der Temperatur, sondern nur von der Barrierenhöhe Φ_B und der elektrischen Feldstärke \mathcal{E} ab. Die Anzahl der einfallenden Ladungsträger an der Barriere ist allerdings abhängig von der Temperatur. Zudem muss auch die Bildkraft-Verringerung der Barrierenhöhe unter gewissen Umständen betrachtet werden. Daraus kann eine geringe Temperaturabhängigkeit resultieren [113].

2.5.3. Direktes Tunneln

Anders als beim Fowler-Nordheim-Modell können die Ladungsträger auch bei relativ kleiner elektrischer Feldstärke ($\mathcal{E}d < \Phi_B$) durch eine trapezoide Barriere (d. h. durch die ganze Schicht) tunneln, sofern diese nicht zu dick ist. Dieses Modell heißt direktes Tunneln und ist in Abbildung 2.8 (c) dargestellt. Ähnlich wie beim FN-Tunneln ist das direkte Tunneln auch ein quantenmechanischer Prozess, wobei die Schichtdicke, die die Ladungsträger tunneln müssen, ein entscheidender Faktor ist [114]. Simulationen von Shih et al. zeigten, dass direktes Tunneln in oxidischen Materialien (z. B. SiO_2) nur für Schichtdicken von $d < 5 \text{ nm}$ deutlich stattfindet,

2. Grundlagen

während bei $d > 5$ nm der Transportmechanismus eher dem FN-Tunneln zuzuordnen ist, denn die Wahrscheinlichkeit für die Ladungsträger durch eine dicke Schicht zu tunneln wird geringer. Gezeigt wurde auch, dass die simulierten Ströme im FN-Tunnel-Regime nicht mehr von der Schichtdicke abhängig sind [115]. Im Prinzip beträgt der Strom beim direkten Tunneln eine ähnliche Form wie beim FN-Tunneln, wobei eine kleine Modifikation mit Berücksichtigung der Schichtdicke vorgenommen werden soll [116].

2.5.4. Poole-Frenkel-Emission

Im Gegensatz zu den drei oben genannten Injektionsmechanismen, die von Grenzflächen limitiert sind, beschreibt Poole-Frenkel-Emission einen Volumen-Transportmechanismus. Die Poole-Frenkel-Emission, wie in Abbildung 2.8 (d) dargestellt, ist auf die Emission der gefangenen Ladungsträger von Fallen in das Leitungsband bzw. Valenzband zurückzuführen. Der Strom bei der PF-Emission hat eine ähnliche Form wie die Schottky-Emission

$$J = \sigma_0 \mathcal{E} \exp \left(- \frac{\Phi_B - \sqrt{\frac{q^3 \mathcal{E}}{\pi \epsilon_r \epsilon_0}}}{kT} \right). \quad (2.34)$$

Hierbei ist σ_0 eine charakteristische Konstante der Probe, die die Nullfeld-Leitfähigkeit des Materials bezeichnet und Φ_B ist die Tiefe des Potentialtopfs von der Falle [102, 117].

Die PF-Emission beschreibt den Transportmechanismus im Volumen nach der Injektion von Ladungsträgern ins Oxid und ist deshalb ein Volumen-limitierter Prozess. Die Verringerung der Barrierenhöhe vom Potentialtopf ist doppelt so groß wie bei der Schottky-Emission, da die Bildladungen in diesem Fall an der Falle lokalisiert und damit unbeweglich sind.

2.5.5. Raumladungsbegrenzter Strom

Raumladungsbegrenzte Ströme (engl. space-charge-limited current, SCLC), wie in Abbildung 2.8 (e) dargestellt, treten bei geringer Mobilität der Ladungsträger

und einer nicht begrenzten Ladungsträgerinjektion, die zum Beispiel durch einen ohmschen oder quasi-ohmschen Kontakt geleistet werden kann, auf [118]. Aufgrund der kleinen Mobilität versammeln sich die injizierten Ladungsträger in der Nähe der Grenzfläche. Diese Ladungen werden als Raumladung bezeichnet und verhindern die weitere Injektion. Da die Größe der Raumladung sowie des Stroms wesentlich von der Mobilität der Ladungsträger abhängt, wird solch ein Ladungstransport hauptsächlich vom Volumen limitiert.

Ein ohmscher Kontakt limitiert den Strom an der Grenzfläche nicht. Das heißt, der Kontakt bietet ein unendliches Reservoir von Ladungsträgern an:

$$n_f(x=0) \rightarrow \infty, \quad (2.35)$$

wobei n_f die Dichte der freien Ladungsträger ist. Demzufolge ist das elektrische Feld an der Grenzfläche bei der Kathode (für Elektronen-Injektion) bzw. Anode (für Löcher-Injektion) gleich null

$$\mathcal{E}(x=0) = 0. \quad (2.36)$$

Das JV -Verhalten von SCLC kann durch Auflösen der folgenden Gleichungen erhalten werden [104]:

(1) Strom-Gleichung:

$$j = q\mu \left(n_f(x)\mathcal{E}(x) - \frac{kT}{q} \frac{dn_f(x)}{dx} \right), \quad (2.37)$$

(2) Poisson-Gleichung:

$$\frac{d\mathcal{E}(x)}{dx} = -\frac{q}{\varepsilon_r \varepsilon_0} (n_s(x) - n_{s0}). \quad (2.38)$$

Hierbei sind $n_s(x) = n_t(x) + n_f(x)$ und $n_{s0} = n_{t0} + n_{f0}$ die gesamte Dichte der Ladungsträger nach Anlegen einer Spannung bzw. beim thermodynamischen Gleichgewicht; n_t und n_f sind die Dichte der gefangenen bzw. freien Ladungsträger. Bei einem hohen Injektionsniveau ist die Dichte der thermisch erzeugten Ladungsträger n_{s0} , im Vergleich zu den elektrisch injizierten Ladungsträgern, nahezu null. Außer-

2. Grundlagen

dem kann der Diffusionsstrom (2. Teil in Gleichung 2.37) bei einer Spannung höher als kT/q vernachlässigt werden.

Für ein Material, in dem keine Fallen vorhanden sind, ist die gesamte Dichte der Ladungsträger gleich der Dichte der freien Ladungsträger, d. h. $n_s = n_f$. Aus Gleichung 2.37 und 2.38 ergibt sich die elektrische Feldstärke

$$\mathcal{E}(x) = \left(-\frac{2j}{\mu\epsilon\epsilon_0} \right)^{1/2} x^{1/2}. \quad (2.39)$$

Da $\mathcal{E}(x) = -d\psi/dx$ und $V = \psi_0 - \psi_d$, wobei ψ_0 und ψ_d die elektrostatischen Potentiale an der Kathode bzw. Anode sind, ergibt sich die Stromdichte

$$J_C = \frac{9\epsilon_r\epsilon_0\mu V^2}{8d^3}. \quad (2.40)$$

Diese Gleichung wird oft als Childs Gesetz bezeichnet [119].

In echten Materialien sind jedoch Fallenzustände vorhanden und diese beeinflussen die Dichte der freien Ladungsträger. Demzufolge sollen Gleichung 2.37 und 2.38 aufgelöst werden, unter Betrachtung der Dichte der freien Ladungsträger gemäß der Boltzmann-Statistik

$$n_f = N_b \exp\left(-\frac{E_F(x)}{kT}\right), \quad (2.41)$$

sowie der gefangenen Ladungsträger gemäß Fermi-Dirac-Statistik

$$n_t(x) = \int_E h(E) \left[1 + \exp\left(\frac{E_F(x) - E}{kT}\right) \right]^{-1} dE, \quad (2.42)$$

wobei $E_F(x)$ das Fermi-niveau bei quasi-stationärem Zustand und N_b die effektive Zustandsdichte in einem Energieband repräsentieren. $E_F(x)$, $n_f(x)$ und $n_t(x)$ sind, wie die Bezeichnung zeigt, alle abhängig vom Ort. Zudem besitzen die Fallenzustände $n_t(x)$ eine Verteilungsfunktion $h(E)$ über der Energie. Drei Verteilungen werden dafür oft betrachtet, nämlich

(1) ein einziges diskretes Niveau bei E_t :

$$h(E) = N_t \delta(E - E_t), \quad (2.43)$$

(2) eine exponentielle Verteilung:

$$h(E) = \frac{N_t}{kT_C} \exp\left(-\frac{E}{kT_C}\right), \quad (2.44)$$

(3) eine Gauss-Verteilung bei E_t :

$$h(E) = \frac{N_t}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(E - E_t)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (2.45)$$

Hierbei sind N_t die gesamte Dichte der Fallen, δ die Delta-Funktion, T_C eine charakteristische Temperatur für die exponentielle Verteilung und σ der Parameter der Gauss-Verteilung. Zur Vereinfachung wird hier ein räumlich homogenes Material, d. h. $N_t = \text{konstant}$, angenommen.

Im Vergleich zur fallenfreien Situation von Gleichung 2.40, werden die gefangenen Ladungsträger beim Vorhandensein von Fallenzuständen mit einem Faktor Θ berücksichtigt

$$\Theta = \frac{n_f(x)}{n_s(x)} = \frac{n_f(x)}{n_f(x) + n_t(x)}, \quad (2.46)$$

woraus ergibt sich

$$J_C = \Theta \cdot \frac{9\varepsilon_r\varepsilon_0\mu V^2}{8d^3}. \quad (2.47)$$

Im Allgemeinen hängt der Anteil zwischen freien und gesamten Ladungsträgern von der Spannung ab. Deswegen ist Θ eine ansteigende Funktion mit der Spannung. Das bedeutet, der Strom unter Berücksichtigung der Fallen gemäß Gleichung 2.47 wird nicht mehr unbedingt proportional zu V^2 , sondern zu einer höheren Potenz sein [104].

Abbildung 2.11 (a) zeigt die einfachste Situation – flache Fallen für Elektronen mit einem einzigen diskreten Fallenniveau in der Nähe der Anode. Im thermodynamischen Gleichgewicht ($V = 0$) liegt das Fermi-niveau unterhalb des Fallenniveaus und die Fallen sind deshalb leer. Von Gleichung 2.41, 2.42, 2.43 und 2.46 ergibt sich bei $x = d$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Theta} &= 1 + \frac{n_t(d)}{n_f(d)} \\ &= 1 + \frac{N_t}{N_b \left[\exp\left(-\frac{E_F(d)}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \right]}. \end{aligned} \quad (2.48)$$

2. Grundlagen

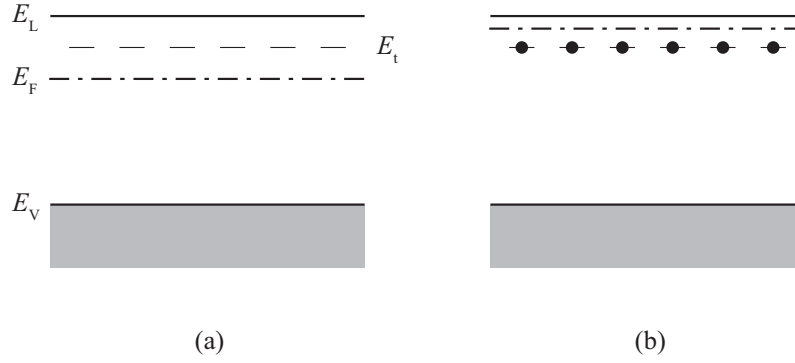


Abbildung 2.11.: Energiebanddiagramm in der Nähe der Anode ($x = d$) mit leeren Fallen (a) und gefüllten Fallen (b) mit einem diskreten Energieniveau. Das Fermi-niveau wird beim Anlegen einer Spannung an das Leitungsband geschoben. Hier wird exemplarisch nur der Fall für Elektronen gezeigt.

Bei $E_F > E_t$ ¹ dominiert der zweite Teil in der Klammer und ergibt deshalb

$$\Theta \approx \frac{N_b}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right). \quad (2.49)$$

Für das Material mit flachen Fallen ist Θ nicht spannungsabhängig. Das heißt, J ist proportional zu V^2 solange die angelegte Spannung so klein ist, dass E_F tiefer als E_t liegt. Die Größe der Stromdichte wird allerdings gemäß Gleichung 2.47 stark reduziert, weil $\Theta \ll 1$ ist². Bei einer großen Spannung, womit E_F höher als E_t liegt, werden die Fallen mit Elektronen gefüllt, wie Abbildung 2.11 (b) zeigt. In diesem Fall dominiert der erste Teil in der Klammer in Gleichung 2.48 und ergibt

$$\Theta \approx \frac{N_b}{N_t} \exp\left(-\frac{E_F(d)}{kT}\right). \quad (2.50)$$

Da $E_F(d)$ von der angelegten Spannung abhängt, nimmt Θ mit steigender Spannung rasant zu und nähert sich eins an. Das Material verhält sich bei solch einer Bedingung ähnlich wie ein fallenfreies Material und der Stromtransport sollte dem Childschen Gesetz gemäß Gleichung 2.40 entsprechen.

¹Hierbei wird für die Elektronen-Injektion die Energie des Leitungsbandminimums als null gesetzt.

²Bei Raumtemperatur beträgt Θ beispielsweise 10^{-7} für $N_t = 10^{17}$, $N_b = 10^{19}$ und $E_t = 0,5 \text{ eV}$.

Schließlich kann das JV -Verhalten bei Vorhandensein diskreter Fallenniveaus in vier Regimen verallgemeinert werden: (1) bei sehr kleiner Spannung ist J proportional zu V nach dem Ohmschen Gesetz; (2) solange alle Fallen leer sind, verhält sich J nach Gleichung 2.47, mit dem Faktor Θ , der nicht von der Spannung, sondern von der Dichte und Energie der Fallenzustände abhängig ist; (3) bei zunehmender Spannung werden die Fallen von Ladungsträgern gefüllt und J zeigt eine steile Zunahme. Bei der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung von Fallenzuständen weist Θ eine exponentielle Abhängigkeit von V auf, während bei einer Verteilung, die mit dem Abstand vom Leitungsband abnimmt, J ein hohes Potenzgesetz von V zeigt [118]. Die Spannung, bei der alle Fallen gefüllt sind, ist $V_{\text{TFL}} = qN_t d^2 / 2\varepsilon_r \varepsilon_0$ (engl. trap-filled limit) [119]; (4) nachdem alle Fallen gefüllt sind, verhält sich J wie beim fallenfreien Material, das heißt, J ist wieder proportional zu V^2 nach Gleichung 2.40.

Anstelle eines einzigen diskreten Niveaus, weisen im Allgemeinen die Fallenzustände in der Bandlücke eine Verteilung auf. Unter Betrachtung der exponentiellen (Gleichung 2.44) bzw. Gauss-Verteilung (Gleichung 2.45) ergibt sich eine allgemeine Form von J entsprechend

$$J \propto \mu N_b q^{1-\alpha} \left(\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{N_t} \right)^\alpha \frac{V^{1+\alpha}}{d^{1+2\alpha}}, \quad (2.51)$$

wobei $\alpha = T_C/T$ für die exponentielle Verteilung bzw. $\alpha = \sqrt{\sigma^2 \pi / 16 k^2 T^2} + 1$ für die Gauss-Verteilung ist [120].

Da der raumladungsbegrenzte Strom vom Volumen limitiert ist, bietet dieser Mechanismus die Möglichkeit die Volumeneigenschaften, wie z. B. die Mobilität der Ladungsträger sowie die Konzentration und Energieniveaus der Fallen, zu untersuchen.

3. Methodik

3.1. Magnetron-Kathodenzerstäubung

Bei der Kathodenzerstäubung handelt es sich um ein weit verbreitetes Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl. physical vapour deposition, Abk. PVD) [121]. Außer hohen Depositionsraten, geringen Betriebskosten und der Möglichkeit zur Beschichtung großer Flächen, womit sie sich für industriellen Einsatz eignet, gibt es noch weitere Vorteile dieses Verfahrens. Es ermöglicht die Deposition von Materialien mit hohen Verdampfungstemperaturen sowie eine Abscheidung von Verbindungen mit stark unterschiedlichen Dampfdrücken der Einzelkomponenten. Außerdem weisen mittels Kathodenzerstäubung abgeschiedene Schichten in der Regel eine niedrige Rauigkeit, hohe Dichte und laterale Homogenität sowie eine gute Haftung auf dem Substrat auf. Mit diesem Verfahren können eine große Auswahl von Materialien abgeschieden werden, die in letzter Zeit fast alle als kommerzielle Targets verfügbar sind.

Der Aufbau des in der vorliegenden Arbeit eingesetzten planaren Magnetrons sowie die Anordnung von Plasma und Substrat sind in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Das zu zerstäubende Material wird als Target auf der Kathode montiert und von der Abschirmung, die als Anode verwendet wird, umfasst. Gegenüber liegt das Substrat, worauf die Schicht abgeschieden wird. Während der Deposition wird im Prozessgas (in der Regel Argon) entweder mit Gleichstrom (DC) oder Radiofrequenz (RF)-Wechselfeld eine Gasentladung (Plasma) angeregt, je nachdem wie hoch die elektrische Leitfähigkeit des Materials ist [123]. Die ionisierten Gasatome werden anhand des Potentialabfalls [121] auf das Target beschleunigt und die Materialteilchen herausgeschlagen, die anschließend auf dem Substrat kondensieren und die gewünschte Schicht bilden. Da das Target durch den Ionenbeschuss aufgeheizt wird, ist das Magnetron mit einer aktiven Wasserkühlung ausgestattet.

3. Methodik

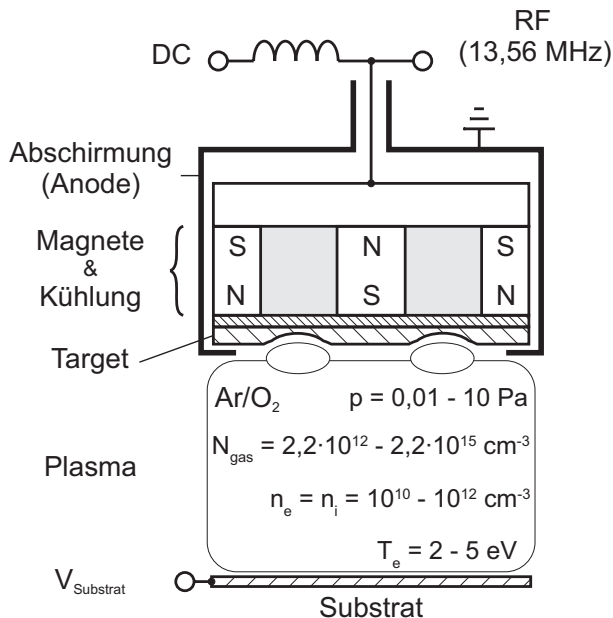


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung eines Planarmagnetrons mit dem Target gegenüberliegenden Substrat und dem dazwischenliegenden Plasma. Typische Prozessparameter wie der Prozessdruck p , die Gasdichte N_{gas} , die Dichte der Ionen n_i bzw. Elektronen n_e und deren Temperatur T_e sind angegeben. Als Prozessgas wird in der Regel Ar oder Ar/O₂-Gemisch verwendet (nach [122]).

Die Permanentmagnete des Magnetrons befinden sich oberhalb des Targets und erzeugen ein magnetisches Feld mit über dem Target geschlossenen („balanced magnetron“) oder nicht geschlossenen („unbalanced magnetron“) Feldlinien in der Nähe des Targets. In dieser Arbeit wurden ausschließlich balancierte Magnetrons verwendet. Durch die Kombination von magnetischen und elektrischen Feldern werden die im Plasma enthaltenen Elektronen in Spiralbahnen nahe der Targetoberfläche gelenkt. Dadurch verlängern sich die Bewegungsbahnen der Elektronen und es erhöht sich die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Gasatome. Infolgedessen kann die Abscheidung bei niedrigeren Drücken und Spannungen aufrecht erhalten werden und die Zerstäubungsrate nimmt gegenüber einer Kathode ohne Magnetfeld um 1-2 Größenordnungen zu [124]. Ein Nachteil der Magnetron-Anordnung ist ein inhomogener Abtrag der Targetoberfläche aufgrund des lokal konzentrierten Plasmas, da die Zerstäubung hauptsächlich in der Region stattfindet, wo die Feldlinien parallel zum Target verlaufen. Dies führt zu der Ausbildung eines Erosionsgrabens auf dem Target und verändert allmählich das Depositionsverhalten wie die Depositionsrate und die Homogenität der Schicht.

Die Depositionsbedingungen der Kathodenzerstäubung, unter anderem die Substrattemperatur [125], die Leistung des Plasmas [126] und der Abstand des Substrats vom Target [127], zeigen starke Einflüsse auf die Materialeigenschaften, wie z. B. die Morphologie, Struktur, Kristallinität, Stöchiometrie und (di)elektrische Eigenschaften [127–132]. Insbesondere für Materialien mit komplexer Zusammen-

setzung wie (Ba,Sr)TiO₃, ist die Untersuchung des Prozesses mit verschiedenen Depositionsbedingungen von wichtiger Bedeutung. Die Flexibilität, die dieses Verfahren durch seine vielen verstellbaren Parameter bietet, ermöglicht die Optimierung der Deposition in Bezug auf die Schichteneigenschaften. Ausführliche Beschreibung der Kathodenzerstäubung finden sich in früheren Dissertationen, die am Fachgebiet Oberflächenforschung angefertigt wurden [133–135] sowie in [121, 123, 136].

3.2. Photoelektronenspektroskopie

Photoelektronenspektroskopie (Abk. PES), oder Photoemission, wird verbreitet zur Untersuchung der chemischen und elektronischen Eigenschaften von Oberflächen und Grenzflächen eingesetzt und dient als am häufigsten genutzte Analysemethode im Fachgebiet Oberflächenforschung an der Technischen Universität Darmstadt [133–135, 137, 138]. Wird Röntgenstrahlung als Anregung für die Photoemission verwendet, so heißt es Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy, Abk. XPS). Die Energieauflösung einer monochromatisierten Röntgenstrahlung kann bis ≤ 300 meV reduziert werden und liefert neben der Emission der Rumpfelektronen eine gute Aufnahme des Valenzbandspektrums, welches auf wichtige Informationen der elektronischen Struktur von Oberflächen und Grenzflächen hinweist [139]. Die Valenzbandspektren können auch durch Ultraviolettstrahlung (UV) angeregt werden. Photoemission mit UV-Strahlung wird als Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (engl. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, Abk. UPS) bezeichnet. Ausführliche Informationen von verschiedenen Aspekten der Photoemission bieten verschiedene Fachbücher [140–143].

In diesem Abschnitt wird hauptsächlich das grundlegende Prinzip der Bestimmung von Bandanpassungen und Barrierenhöhen mittels Photoemission, welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, beschrieben. Im Vergleich zu (di)elektrischen Messungen, die auch für die Bestimmung der Barrierenhöhe eingesetzt werden können [144–147], hat die Photoemission den Vorteil, dass die Barrierenhöhe während der Grenzflächenausbildung direkt ermittelt werden kann, ohne von weiteren Faktoren, z. B. dem Vorhandensein von mehr als einer Grenzfläche oder nicht bekannte Transportmechanismen, beeinflusst zu werden.

3. Methodik

Photoelektronenspektroskopie basiert auf dem von Einstein im Jahre 1905 beschriebenen äußeren photoelektrischen Effekt [148], wobei die gebundenen Elektronen durch die Bestrahlung der Photonen mit der Energie $h\nu$ aus dem Festkörper in das Vakuumniveau angehoben werden und schließlich als Photoelektronen die Oberfläche verlassen können. Die kinetische Energie der Photoelektronen ist gegeben durch

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} - \phi_{\text{Spek}}, \quad (3.1)$$

wobei E_{B} die Bindungsenergie des angeregten Elektrons in Bezug auf das Fermi-niveau und ϕ_{Spek} die Austrittsarbeit des Spektrometers sind. ϕ_{Spek} ist ein instrumenteller Parameter und wird so eingestellt, dass die Position des Fermi-niveaus einer reinen metallischen Oberfläche 0 eV Bindungsenergie entspricht. Dazu kann sowohl die Fermikante als auch die repräsentativen Rumpfniveau-Emissionen von metallischen Proben (z. B. Cu, Ag und Au) gemessen werden. Durch die elektrische Kontaktierung zwischen Probe und Spektrometer gleichen sich die Fermi-niveaus an.

Die Analyse der Bindungsenergie der Rumpfniveaus liefert wichtige Informationen über chemische und elektronische Struktur der Materialoberfläche, da die Bindungsenergie mit der Elektronendichte bzw. chemischen Umgebung des entsprechenden Atoms verbunden ist. Chemische Verschiebungen in PE-Spektren deuten in der Regel auf eine chemische Reaktion an der Oberfläche hin. In Allgemeinen hängt die Bindungsenergie vom Oxidationszustand des Atoms ab – eine Erhöhung der Oxidationszahl führt im Allgemeinen zu einer Zunahme der Bindungsenergie. Es gibt allerdings auch Ausnahmen. Für eine detaillierte chemische Analyse mittels PES kann auf die Referenzangaben der Bindungsenergien zurückgegriffen werden [149].

Die hohe Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie hängt mit der inelastischen mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper zusammen, die von ihrer kinetischen Energie abhängt und für verschiedene Materialien, je nach Anregungsenergie, zwischen 0,5 – 5 nm variiert [150–153]. Einen allgemeinen Verlauf der mittleren freien Weglängen ist in Abbildung 3.2 skizziert. Die Oberflächenempfindlichkeit kann durch Variation des Emissionswinkels oder der Anregungsenergie (z. B. Synchrotron-Strahlungsquelle) verändert werden. Da die mittlere freie Weglänge von der kinetischen Energie abhängt, können verschiedene Rumpfniveau-Emissionen eines Elements aufgrund ihrer unterschiedlichen Bindungsenergien unterschiedliche Oberflächenempfindlichkeiten aufweisen.

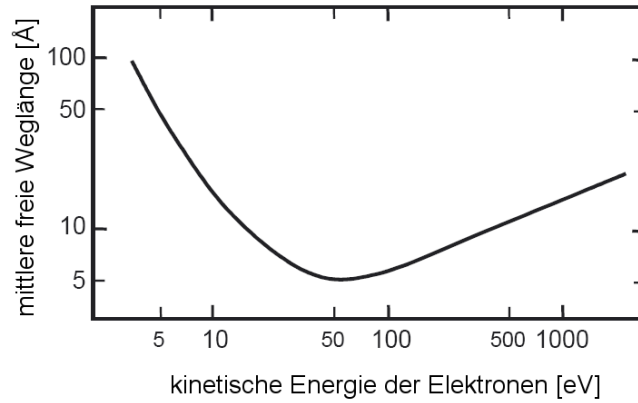


Abbildung 3.2.: Mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper (nach [150, 151])

Abbildung 3.3 zeigt die XP-Spektren einer (Ba,Sr)TiO₃-Schicht sowie die Fermikante einer Silberprobe. Die Oberfläche der Silberprobe wurde zuvor durch Ar-Ionenbeschuss gereinigt und dient zur Kalibrierung der Fermienergie. Der Aufsetzpunkt des Valenzbandspektrums von BST deutet auf den Abstand zwischen der Fermienergie und dem Valenzbandmaximum ($E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}}$) hin und bietet einen Bezugspunkt für die Bindungsenergie der Rumpfniveaus.

Die Bestimmung der Barrierenhöhe wird dadurch ermöglicht, dass sich der Abstand zwischen der Bindungsenergie des Valenzbandmaximums (VBM) und der Rumpfniveaus während der Bildung der Grenzfläche nicht ändert, solange die Zusammensetzung und Struktur des Materials intakt ist [154]. Da die Position des Valenzbandmaximums vom Substrat nach dem Aufbringen einer dünnen Schicht durch eine Überlagerung mit den Valenzbandzuständen der Schicht nicht mehr zugänglich ist, sind die konstant gebliebenen Bindungsenergiedifferenzen $E_{\text{B}} - E_{\text{VBM}}$ besonders wichtig, um die Änderung des Fermi-niveaus in der Bandlücke aus der parallelen Verschiebung der Rumpfniveaus extrahieren zu können (siehe Abbildung 3.3). Um die Verschiebung der Bindungsenergie, die durch eine chemische Änderung der jeweiligen Komponenten verursacht werden, von der Änderung des Fermi-niveaus abzutrennen, ist es wichtig die Verschiebung aller Rumpfniveaus zu messen. Dabei werden in der Regel die stärksten und am besten aufgelösten Emissionen, im Falle von BST die Ba 3d_{5/2}-, O 1s-, Ti 2p-, Sr 3d-Emission, aufgenommen.

Die Bestimmung der Bandanpassung und Barrierenhöhe erfolgt in einem sogenannten Grenzflächenexperiment. Wie in Abbildung 3.4 (oben) schematisch dargestellt,

3. Methodik

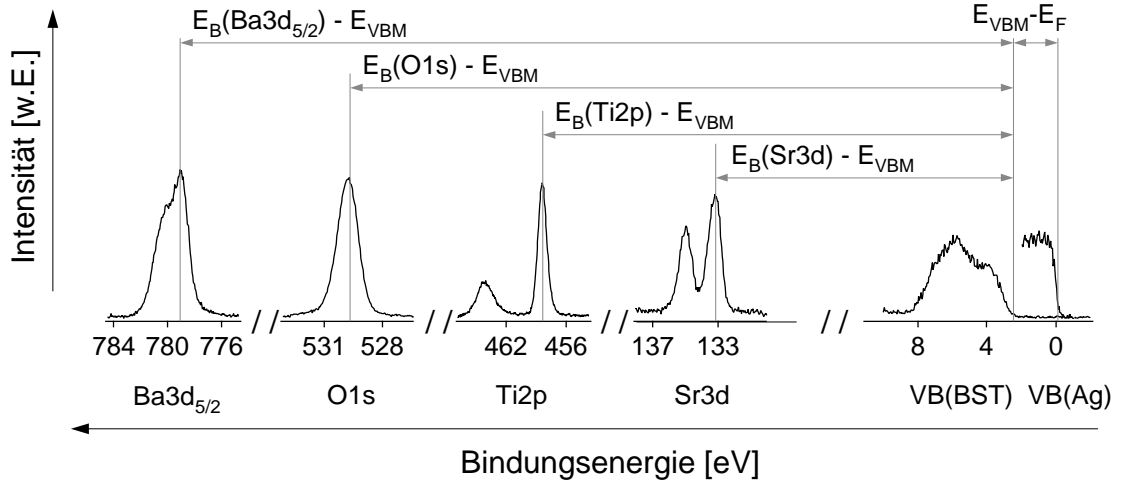


Abbildung 3.3.: Illustration der Bindungsenergiedifferenz zwischen Rumpfniveaus und Valenzbandmaximum einer unbeschichteten (Ba,Sr)TiO₃-Oberfläche sowie der Position der von einer gereinigten Silber-Oberfläche bestimmten Fermienergie.

fängt das Experiment mit einer reinen Substratoberfläche (sub) an. Hierbei handelt es sich oft um eine dünne Schicht, die vorher auf einem anderen „Substrat“ abgeschieden ist. Im Anschluss wird das Material (film) zur Ausbildung der Grenzfläche in mehreren Schritten auf das Substrat aufgebracht und bei jedem Schritt werden die Photoemissionsmessungen durchgeführt, bis eine vollständige Abschwächung der Substrat-Emissionen erreicht wird. Für ein lagenförmiges Schichtwachstum entspricht dies einer Schichtdicke von einigen inelastischen mittleren freien Weglängen, das heißt, typischerweise 5-10 nm. Die ersten vereinzelt Abdeckungen auf dem Substrat sollen sich möglichst im Submonolagen-Bereich der Schicht befinden, um eine komplette Ableitung der Grenzflächeneigenschaften zu erhalten. Wenn die Schicht auf dem Substrat eine geringe Leitfähigkeit aufweist, könnte eine Aufladung mit der zunehmenden Schichtdicke aufgrund der emittierten Elektronen auftreten. Dabei verschieben sich alle Emissionen sowie das Valenzbandspektrum parallel bis zu einigen 100 meV. Im Prinzip kann die Aufladung durch einen Neutralisator (d. h. eine niederenergetische Ionenquelle) kompensiert werden. Aber eine absolute Bestimmung der Bindungsenergien relativ zum Fermi-niveau ist nicht mehr möglich.

Bei einem Halbleiter/Metall-Kontakt bietet das Metall die Möglichkeit, die Position der Fermienergie in der Bandlücke des Halbleiters nahe des Kontakts beobachten zu können. Während im Inneren des Halbleiters die Position der Fermiener-

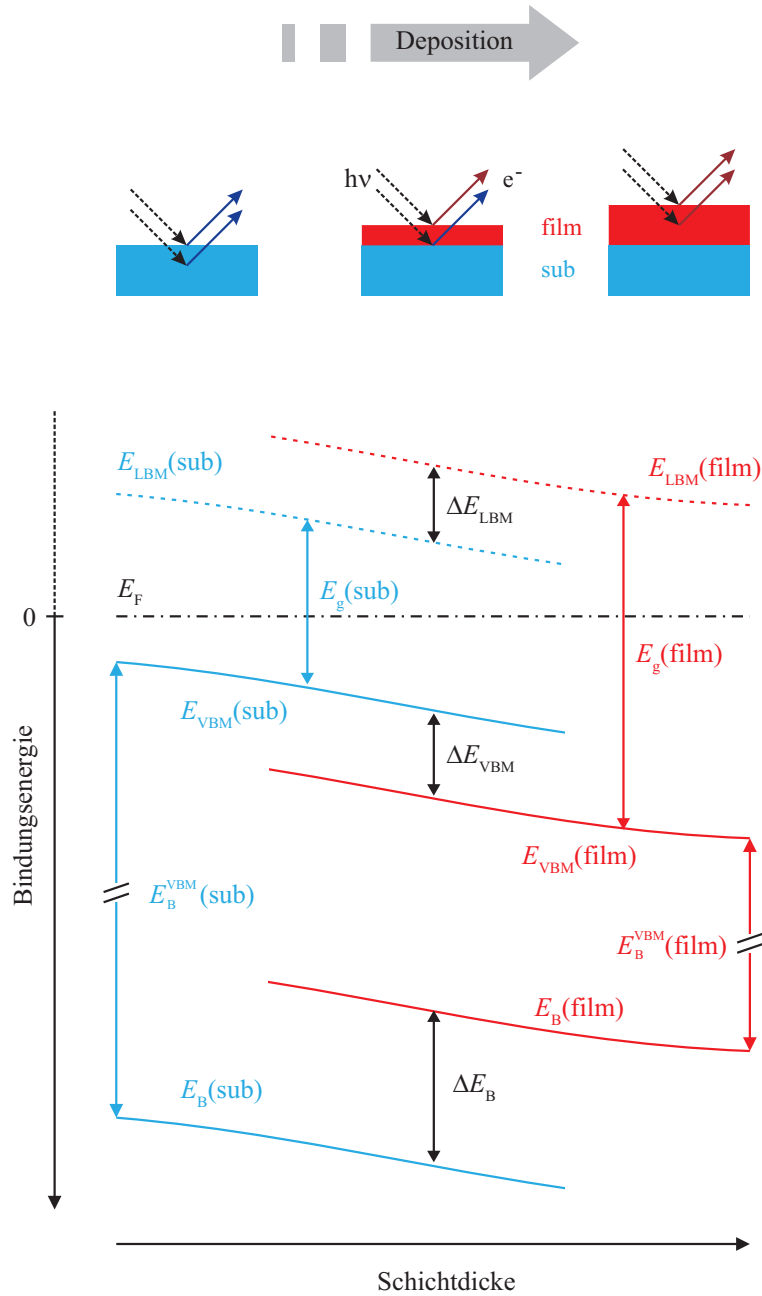


Abbildung 3.4.: Oben: Schematische Darstellung eines Grenzflächenexperiments mit schrittweiser Deposition. Das Experiment beginnt mit einem reinen Substrat (sub) und endet bei einer vollständigen Abschwächung der Substratmissionen in XP-Spektren durch die Abdeckung der Schicht (film). Unten: Bestimmung der Bandanpassung einer Heterogrenzfläche durch die mittels Photoemission ermittelte Valenzbanddifferenz ΔE_{VBM} . E_B ist die Bindungsenergie der Rumpfniveaus und E_B^{VBM} repräsentiert die Energiedifferenzen zwischen den Valenzbandmaxima und den Rumpfniveaus.

3. Methodik

gie durch die Dotierung bestimmt ist, sind die Kontakteigenschaften für die Lage der Fermienergie an der Oberfläche verantwortlich. Durch die Bindungsenergieverschiebung der Rumpfniveaus des Halbleiters während der sukzessiven Depositionen wird der Verlauf des Abstands zwischen der Fermienergie und dem Valenzbandmaximum ($E_F - E_{\text{VBM}}$) aus der Bindungsenergie der Rumpfniveaus ermittelt. Die Barrierenhöhe für Elektronen an der Halbleiter/Metall-Grenzfläche ($E_{\text{LBM}} - E_F$) kann unter Berücksichtigung der Bandlücke abgeleitet werden. Da die Austrittstiefe der Photoelektronen ($< 2 \text{ nm}$) viel kleiner als die typische Breite einer Raumladungszone ($\approx 100 \text{ nm}$) ist, kann die mittels Photoemission beobachtete Position der Fermienergie der Oberfläche zugeordnet werden [89, 90, 155, 156]. Zur Bestimmung der Bandanpassung einer Heterogrenzfläche von Halbleitern bzw. Isolatoren ist die Methode prinzipiell gleich. Dabei werden die Emissionen der Rumpfniveaus sowohl vom Substrat als auch von der aufgetragenen Schicht aufgenommen. Die Bindungsenergie E_{VBM} im Laufe des Experiments bezeichnet die Positionen der Valenzbandmaxima von beiden Materialien, welche einen parallelen Verlauf zueinander aufweisen sollten. Aus dem Verlauf ergibt sich die Valenzbanddifferenz, wie in Abbildung 3.4 (unten) dargestellt, und weist auf die Bandversätze ΔE_{VBM} und ΔE_{LBM} unter Berücksichtigung der Bandlücke von beiden Materialien hin [157–160].

Die XPS wird typischerweise auch für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung an der Oberfläche sowie zur Bestimmung von Schichtdicken eingesetzt. Zur Bestimmung der Zusammensetzung werden die Intensitäten \tilde{I} der jeweiligen Rumpfniveau-Emissionen durch Untergrundabzug [161, 162] und Integration der Emissionslinien festgestellt. Trotz vieler Faktoren, wie z. B. die Dichte der Atome, die Photoionisationswirkungsquerschnitte und die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen, von denen die Intensität der Emissionslinie abhängt, lässt sich die Bestimmung der Zusammensetzung durch die atomaren Sensitivitätsfaktoren \tilde{S} vereinfachen [149]. Der atomare Anteil eines Elements in einer Verbindung ergibt sich aus

$$c_i = \frac{\tilde{I}_i / \tilde{S}_i}{\sum_{i=1}^n \tilde{I}_i / \tilde{S}_i}. \quad (3.2)$$

Obwohl eine quantitative Analyse mittels XPS möglich ist, kann die Intensität der Emissionen von vielen Effekten beeinflusst werden. Dies führt zu einer Ungenauigkeit der absoluten Zusammensetzung, wobei die Bestimmung der relativen Zusammensetzung jedoch sehr zuverlässig und reproduzierbar ist.

Mit Hilfe der XPS kann die Dicke d einer Schicht auf einem Substrat bestimmt werden. Hierbei wird die exponentielle Abschwächung der Substratmissionen mit steigender Dicke der bedeckenden Schicht genutzt. Zuerst wird die Intensität \tilde{I}_{Sub}^0 einer Emissionslinie des unbedeckten Substrats gemessen. Dann wird die Intensität \tilde{I}_{Sub}^d der Substratmission nach der Deposition der Schicht gemessen und das Verhältnis beider integralen Intensitäten ergibt sich aus

$$\frac{\tilde{I}_{\text{Sub}}^d}{\tilde{I}_{\text{Sub}}^0} = \exp\left(-\frac{d}{\lambda_e \cos \theta}\right), \quad (3.3)$$

wobei θ der Winkel zwischen Oberflächennormalen und Analysatoreingang und λ_e die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen sind. Voraussetzungen hierfür sind glatte Oberflächen, homogene Bedeckungen und $d \lesssim 5 \text{ nm}$.

3.3. Elektrische Charakterisierung

Strom-Spannungs-Messungen bei kleinen Strömen ($< 1 \text{ nA}$) sind leicht störanfällig. Eine Besonderheit bei BST-Dünnschichten sind zeitabhängige Ströme, die aufgrund der Polarisierung auftreten können [163]. Die Zeitkonstante $\tilde{\tau}$ der Polarisationsströme hängt von dem Widerstand R sowie der Kapazität C ab: $\tilde{\tau} \approx R(E)C(E)$, wobei R und C beide feldabhängig sind. Da $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ ein Isolator mit hohen relativen Permittivitäten ist, ist $\tilde{\tau}$ in der Regel groß. Zum Beispiel bei einer Feldstärke $E = 10^4 \text{ V/cm}$ führen die typischen Größen $R \approx 2 \times 10^{10} \Omega$ und $C \approx 5 \times 10^{-10} \text{ F}$ zu einer Zeitkonstante $\tilde{\tau} \approx 10 \text{ s}$. Solch eine große Zeitkonstante tritt allerdings nur bei kleinen Feldstärken auf, denn R und C nehmen mit steigender anliegender Spannung schnell ab, insbesondere der Widerstand R , der oft um mehrere Größenordnungen variieren kann (siehe Abbildung 6.2). Deshalb ist die Abtrennung des echten IV -Verhaltens von dem Polarisationsbeitrag besonders schwierig bei kleinen Feldstärken. Um einen nahezu stationären Strom zu erhalten, wird der Strom oft nach Anlegen der Spannung erst für eine längere Zeit gemessen [164]. Solch eine lange Haltezeit ist jedoch nicht immer von Vorteil und könnte neben dem hohen Zeitaufwand noch zu anderen Effekten führen, wie z. B. Materialermüdung [117, 165] oder ionischen Strömen verursacht durch Migration z. B. von Sauerstoffleerstellen [166].

3. Methodik

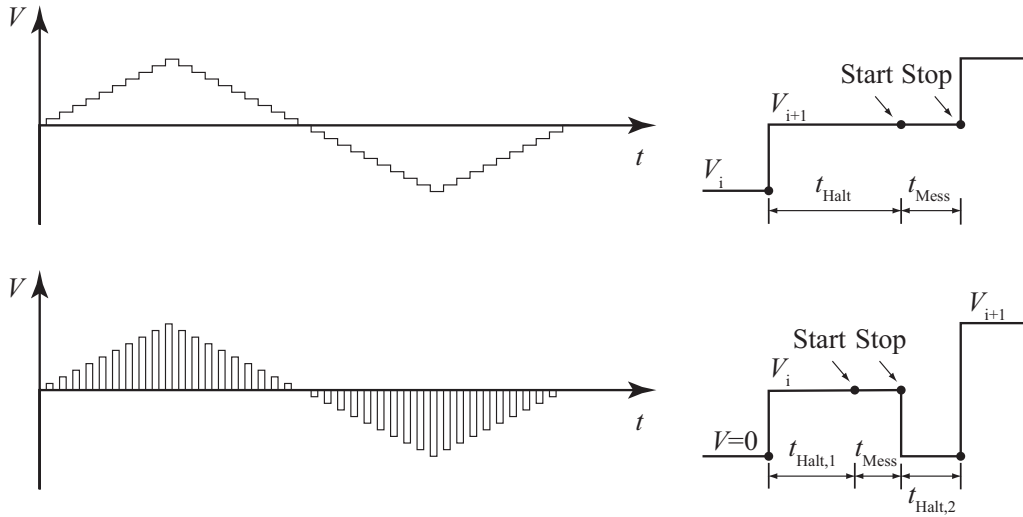


Abbildung 3.5.: Spannungsverlauf eines Stufen-Modus (oben) und eines Impuls-Modus (unten) bei der Strom-Spannungs-Messung und die entsprechenden Zeitabläufe eines Messpunkts (rechts).

Die zwei am häufigsten verwendeten Messprinzipien bzw. Spannungsmodi, wie in Abbildung 3.5 gezeigt, sind der Stufen-Modus (oben) und der Impuls-Modus (unten). Der Stufen-Modus besteht aus einem kontinuierlichen und gleichmäßig verteilten Spannungsdurchlauf, der schrittweise steigt bzw. fällt. Der vorigen Spannung V_i folgt unmittelbar die nächste Stufe V_{i+1} . Der dazugehörige Messprozess fängt erst nach einer einstellbaren Haltezeit t_{Halt} an und erfolgt innerhalb von $t_{\text{Mess}} \approx 1 \text{ ms}$ [167]. Sobald ein Messprozess abgeschlossen ist, fährt die Spannung zur nächsten Stufe vor. Im Vergleich dazu, hat der Impuls-Modus eine gleiche Hüllkurve wie der Stufen-Modus, aber diskrete Spannungsimpulse mit einer Breite von $t_{\text{Halt,1}} + t_{\text{Mess}}$. Nach jedem Messschritt fällt die Spannung V_i immer zurück auf Null, wobei die Probe praktisch kurzgeschlossen ist. Nach einer Haltezeit $t_{\text{Halt,2}}$ fängt der nächste Messschritt mit V_{i+1} wieder an.

Beim Impuls-Modus handelt es sich um ein Messverfahren, das die Erwärmung des Bauteils verringert. Ein Stromsignal wird durch das kurze Anlegen der Spannung erzeugt und anschließend gemessen. Damit kann die durch Erwärmung verursachte Zerstörung der Bauteile, die aus empfindlichen Materialien bestehen, verhindert werden. Im Gegensatz dazu, wird das Bauteil während des Stufen-Modus unter ständiger elektrischer Spannung sein. Da die BST-Dünnschichten ein transientes IV -Verhalten aufweisen, wird der Stufen-Modus mit einer optimierten Haltezeit

bevorzugt, weil dieses Messverfahren eine längere und kontinuierliche elektrische Beanspruchung auf der Probe ausübt. Daher soll der Beitrag des Polarisationsstroms, insbesondere bei hohen Feldstärken, verringert werden und kürzere Messzeiten sind möglich. Im Rahmen dieser Arbeit werden alle elektrische Messungen mit dem Stufen-Modus durchgeführt.

3.4. Dielektrische Charakterisierung

3.4.1. Kleinsignalmessung

Dielektrische Kleinsignalmessungen sind Messmethoden, die für dielektrische Charakterisierungen bei mittleren und hohen Frequenzen geeignet sind [168]. Bei solchen Messungen wird ein AC-Signal (d. h. eine Wechselspannung) mit einer ausreichend kleinen Amplitude in die Probe übertragen und die entsprechende spontane Rückmeldung der Probe liefert die Informationen über die dielektrischen Parameter. Die Amplitude des Signals soll möglichst klein sein, sodass die zu charakterisierende Probe nicht davon beeinflusst wird. Andererseits nimmt das Rauschen der Messung jedoch mit abnehmender Amplitude zu. Deshalb sind für eine Kleinsignalmessung immer ein hoch präzises Messgerät und eine gut abgeschirmte Messumgebung sehr wichtig.

Abbildung 3.6 illustriert einen typischen Verlauf der Spannungsabhängigkeitsmessung (z. B. *CV*-Messung). Die fortlaufende unipolare DC-Spannung startet von V_0 und erhöht sich stufenweise bis zu V_{\max} bzw. fällt bis zu $-V_{\max}$ ab, um die relative Permittivität der Probe abzustimmen. Gleichzeitig können bei jedem Messschritt die dielektrischen Parameter durch die Rückmeldung der Probe auf das überlagerte AC-Signal abgeleitet werden.

Ähnlich wie die elektrische Messung kann auch eine Wellenform mit konsekutiven DC-Spannungsimpulsen als eine Alternative verwendet werden. Im Gegensatz zum kontinuierlichen DC-Spannungsdurchlauf, fällt die DC-Spannung nach jedem Messschritt von V_i zurück auf null und nach einer ultrakurzen Haltezeit folgt die nächste Spannung V_{i+1} .

In dieser Arbeit werden die dielektrischen Eigenschaften der BST-Schichten basierend auf den kontinuierlichen Spannungsverlauf mittels Impedanz-Analyse bzw.

3. Methodik

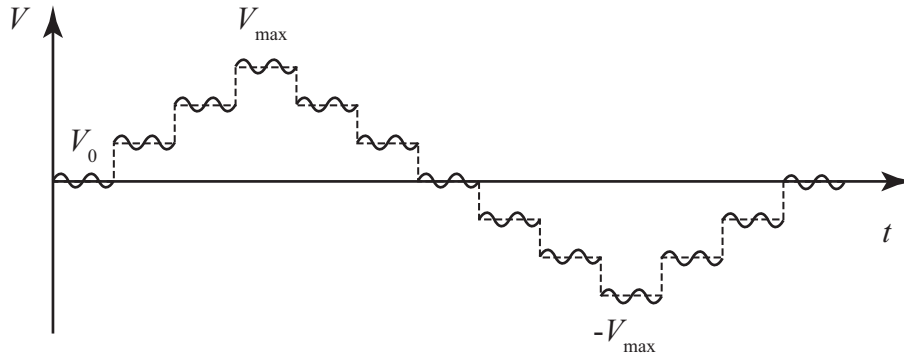


Abbildung 3.6.: Illustration des Verlaufs einer Spannungsabhängigkeitsmessung mit rechteckigen stufigen DC-Spannungen (gestrichene Linien) und überlagertem sinusförmigem AC-Kleinsignal (durchgezogene Linien).

Netzwerk-Analyse untersucht. Die beiden Methoden gehören zur Kleinsignalmessung und eignen sich für unterschiedliche Frequenzbereiche. In den kommenden Abschnitten wird eine kurze Einführung der beiden Messverfahren gegeben. Die Grundlagen der dielektrischen Messung sowie die technischen Details werden in [169–171] ausführlich beschrieben.

3.4.2. Impedanz-Analyse

Impedanz ist ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung von elektronischen Materialien, Komponenten und Schaltungen. Im Allgemeinen kann die Impedanz als der Widerstand eines Bauteils oder einer Schaltung gegen das Leiten eines Wechselstroms betrachtet und durch eine komplexe Zahl definiert werden. Abbildung 3.7 (a) zeigt eine Vektorebene, in der die Impedanz \mathbf{Z} aus einem Realteil (Widerstand, R) und einem Imaginärteil (Reaktanz, X) besteht, und mit folgenden Gleichungen in der rechteckigen bzw. polaren Koordinate wiedergegeben wird:

$$\begin{aligned}\mathbf{Z} &= R + jX = |Z|e^{j\theta}, \\ |Z| &= \sqrt{R^2 + X^2}, \\ \theta &= \tan^{-1}(X/R),\end{aligned}\tag{3.4}$$

wobei die Reaktanz X für eine Induktivität positiv und für eine Kapazität negativ ist. θ bezeichnet den Winkel zwischen der Impedanz und der realen Achse, und beträgt in idealen Fällen 0 für einen Widerstand, 90° für eine Spule und -90° für einen Kondensator.

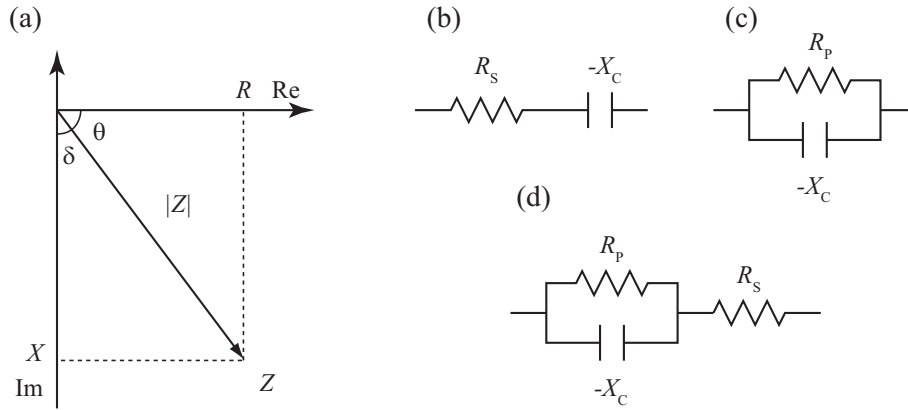


Abbildung 3.7.: Mathematische Darstellung der Impedanz in einer Vektorebene mit einer kapazitiven Reaktanz ($X = -X_C < 0$) (a) und die verschiedenen Ersatzschaltbilder für Kondensatoren mit Berücksichtigung von ohmschen Anteilen: mit einem Serienwiderstand R_S (b), Parallelwiderstand R_P (c) und die Kombination davon (d).

Ein elektronisches Bauteil (Kondensator und Spule) zeigt in Wirklichkeit keine reine Reaktanz, sondern auch ein gewissen Widerstand. Das bedeutet, dass die Impedanz des Bauteils sowohl einen Imaginärteil jX als auch einen Realteil R aufweist. Der Gütefaktor Q wird als der Kehrwert der Verluste definiert:

$$Q = \tan \theta = \frac{1}{\tan \delta} = \frac{X}{R}, \quad (3.5)$$

und bezeichnet das Verhältnis zwischen den Energien, die im System gespeichert und die durch das System verbraucht werden.

Um die Impedanz eines Kondensators beschreiben zu können, wird sie normalerweise durch ein Ersatzschaltbild mit Kombinationen von reinen Kapazitäten und Widerständen repräsentiert. In Abbildung 3.7 (b), (c) und (d) sind die Ersatzschaltbilder mit einem Serien- und Parallelwiderstand, sowie einer Kombination davon dargestellt. Die entsprechenden Impedanzen von Schaltung (b) und (c) ergeben sich mathematisch aus

$$\text{Serien} \quad \mathbf{Z} = R_S - jX_C, \quad (3.6)$$

$$\text{Parallel} \quad \mathbf{Z} = \frac{-jR_P X_C}{R_P - jX_C} = \frac{R_P X_C^2}{R_P^2 + X_C^2} - j \frac{R_P^2 X_C}{R_P^2 + X_C^2}. \quad (3.7)$$

3. Methodik

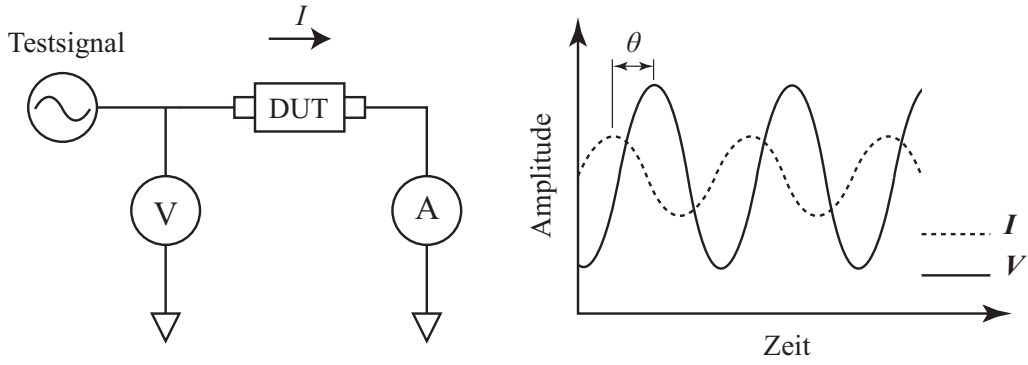


Abbildung 3.8.: Schematische Darstellung des Messprinzips der Impedanz-Analyse. Die zu untersuchende Probe wird üblicherweise als „DUT“ (engl. device under test) bezeichnet.

Wie die obigen Gleichungen zeigen, weist die Impedanz mit einem parallel geschalteten Widerstand eine komplizierte Form auf. Deshalb ist es angebracht die Impedanz in solchen Fällen durch die Admittanz \mathbf{Y} aus der Summe der Konduktanz G und Suszeptanz B zu ersetzen:

$$\text{Parallel} \quad \mathbf{Y} = 1/\mathbf{Z} = G + jB, \quad (3.8)$$

wobei $G = 1/R_P$ und $B = -1/X_C$ sind.

Die dielektrischen Eigenschaften der untersuchten BST-Schichten werden aus der Impedanzmessung unter Berücksichtigung eines solchen Ersatzschaltbildes ermittelt. Der Parallelwiderstand R_P symbolisiert hierbei die dielektrischen Verluste, die bei niedrigen Frequenzen (typischerweise $f \lesssim 10 \text{ MHz}$) dominieren, während der Serienwiderstand R_S die metallischen Verluste in den Elektroden repräsentiert, die bei hohen Frequenzen ($f \gtrsim 1 \text{ GHz}$) überwiegen können [91, 95]. Deshalb kann das Ersatzschaltbild (c) mit R_P für die Messungen im MHz-Bereich eingesetzt werden, während die beiden Widerstände R_P und R_S für die Messungen im GHz-Bereich berücksichtigt werden müssen.

In Abbildung 3.8 (links) wird das vereinfachte Messprinzip der Impedanz-Analyse dargestellt mit „DUT“ als das zu charakterisierende Bauteil (engl. device under test). Ein RF-Signal (eine Wechselspannung \mathbf{V}) wird durch die Kontaktierung an der Probe angelegt und durch die Probe fließt ein gewisser Wechselstrom \mathbf{I} . Ist die Probe kein reiner Widerstand, wird der Strom eine Phasenverschiebung θ aufwei-

sen, wie in Abbildung 3.8 (rechts) dargestellt, welche das Verhältnis zwischen dem Realteil und Imaginärteil der Impedanz bezeichnet.

Die Impedanz der Probe ergibt sich aus dem Quotient der angelegten Spannung V_{DUT} zum gemessenen Strom I_{DUT}

$$Z = \frac{V_{\text{DUT}}}{I_{\text{DUT}}}. \quad (3.9)$$

In der Praxis wird jedoch nicht der Strom gemessen. Stattdessen wird eine sogenannte balancierte Messung verwendet, bei der ein Bezugs-Widerstand R_r mit „DUT“ in Reihe geschaltet wird und die Impedanz von „DUT“ ergibt sich aus der über R_r abfallenden Spannung

$$Z = R_r \frac{V_{\text{DUT}}}{V_R}. \quad (3.10)$$

3.4.3. Netzwerk-Analyse

Die Komponenten und Kontaktierungen, die für mittlere Frequenzen geeignet sind, verhalten sich anders bei hoher Frequenz. Im Frequenzbereich der Mikrowellen wird die Wellenlänge vergleichbar mit der physikalischen Dimension des Bauteils und dadurch können zwei räumlich ganz nahe Positionen eine beträchtliche Phasendifferenz aufweisen. Deshalb kommt die Netzwerk-Analyse für die dielektrischen Charakterisierungen im GHz-Bereich zum Einsatz.

Das Messprinzip der Netzwerk-Analyse wird in Abbildung 3.9 schematisch dargestellt. Wenn ein Testsignal bei einer bestimmten Frequenz das Bauteil „DUT“ über die Übertragungsleitung trifft, wird ein Teil der einfallenden Spannung, je nach der Impedanzanpassung des Bauteils zur Leitung, reflektiert. Der Reflexionskoeffizient Γ ist gegeben durch

$$\Gamma = \frac{V_R}{V_I} = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0}, \quad (3.11)$$

wobei Z_0 die Impedanz der Übertragungsleitung ist und aus technischen Gründen in der Regel 50Ω beträgt.

3. Methodik

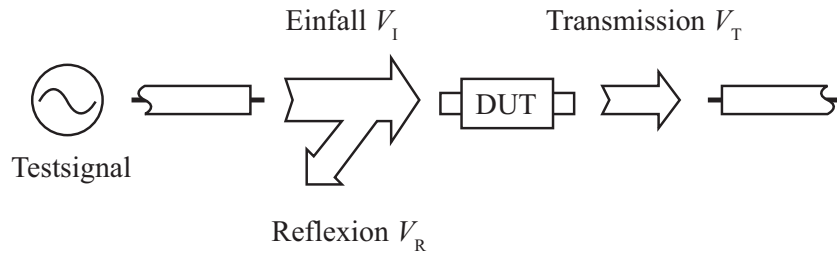


Abbildung 3.9.: Schematische Darstellung des Messprinzips der Netzwerk-Analyse.

Nachdem die reflektierte Spannung durch einen Detektor, dessen Frequenz zum Testsignal angepasst ist, gemessen wird, wird die Frequenz des Testsignals erhöht und schließlich folgt ein Durchlauf über einen Bereich von Frequenzen. In der Praxis werden die sogenannten Streuparameter (S -Parameter) durch den Netzwerk-Analysator extrahiert, um die dielektrischen Kennwerte des Bauteils zu erhalten [172]. Die S -Parameter sind im Grunde eine Kennzeichnung der Reflexion und Transmission eines Mikrowellensignals, das über das Bauteil übertragen wird. Zum Beispiel wird bei einem 2-Kanal-Modell das Signal an der Eingangs- und Ausgangsebene zweimal reflektiert und demzufolge gibt es vier S -Parameter, wobei S_{11} , S_{22} die Reflexion und S_{21} , S_{12} die Transmission des Eingangs bzw. Ausgangs sind [171]. Wenn es sich beim zu charakterisierenden System um ein 1-Kanal-Modell handelt, wie im Fall der in Abschnitt 4.3 vorgestellten Hochfrequenz-Anordnung, führen die S -Parameter zu S_{11} zurück, der im Wesentlichen identisch mit dem Reflexionskoeffizient Γ ist.

Eine Kalibration vor der Messung ist für die Netzwerk-Analyse sehr wichtig, um die systematischen Fehler zu entfernen, die durch die Nichtidealität des Systems, wie z. B. Strahlungsverluste, dielektrische Verluste und kapazitive Kopplungen, verursacht werden. Es ist jedoch nicht möglich die statistischen Fehler wie Rauschen, Drift oder Umgebung (Schwankung von Temperatur, Feuchtigkeit und Druck) durch die Kalibrierung abzutrennen. Deswegen sollen die Netzwerk-Analysen möglichst in einer stabilen und gut abgeschirmten Messumgebung durchgeführt werden.

4. Experimentelle Durchführungen

4.1. Integriertes UHV-System zur Oberflächen- und Grenzflächen-Analyse

Die Untersuchung der chemischen und elektronischen Eigenschaften der Materialoberflächen mittels Photoemission erfolgt typischerweise unter Ultrahochvakuum (UHV)-Bedingungen, das heißt, der Druck des Analysesystems ist unterhalb 10^{-7} Pa. Die UHV-Bedingungen garantieren einerseits einen verlustfreien Transport der Elektronen zum Detektor. Zudem ist ein hohes Vakuum entscheidend, um die Oberfläche während des Experiments frei von Adsorbaten aus dem Restgas (z. B. H_2 , H_2O , CO , CO_2) zu behalten.

Wenn die zu charakterisierende Probe außerhalb des Analysesystems präpariert ist (d. h. *ex situ*), wird die Oberfläche von Adsorbaten wie Kohlenwasserstoff- und Wassermolekülen abgedeckt sein, sobald sie der Luft ausgesetzt wird. Solche Kontaminationen sind zum Beispiel in XP-Übersichtspektren zu erkennen und führen zu einer Modifizierung der chemischen und elektronischen Struktur der Oberfläche. Es gibt verschiedene Möglichkeiten eine Vorbehandlung vor der Analyse durchzuführen, um die Adsorbate zu entfernen. Für oxidische Oberflächen ist ein mäßiger Heizvorgang bei 400 - 600 °C in Sauerstoff in der Regel sehr zweckdienlich [173]. Für die Materialien, die empfindlich für Oxidation oder hohe Temperaturen sind (z. B. Zinn-dotiertes Indiumoxid oder organische Materialien), muss auf solche Behandlungen jedoch verzichtet werden. Außerdem spielt die Oberflächenrauigkeit auch eine wichtige Rolle. Zum Beispiel für $BaTiO_3$ - und $Pb(Zr,Ti)O_3$ -Keramiken benötigt eine vollständige Entfernung von Adsorbaten aufgrund der rauen Oberfläche und porösen Struktur einen erhöhten Zeitaufwand [174]. Eine Alternative zur Vorbehandlung ist das Ar-Ionensputtern, wobei Oberflächenschichten von einfallenden Ar-Ionen abgetragen werden. Solcher Ionenbeschuss führt jedoch zum Aufbrechen von chemischen Bindungen und demzufolge zur Zerstörung der Kristallinität und

4. Experimentelle Durchführungen

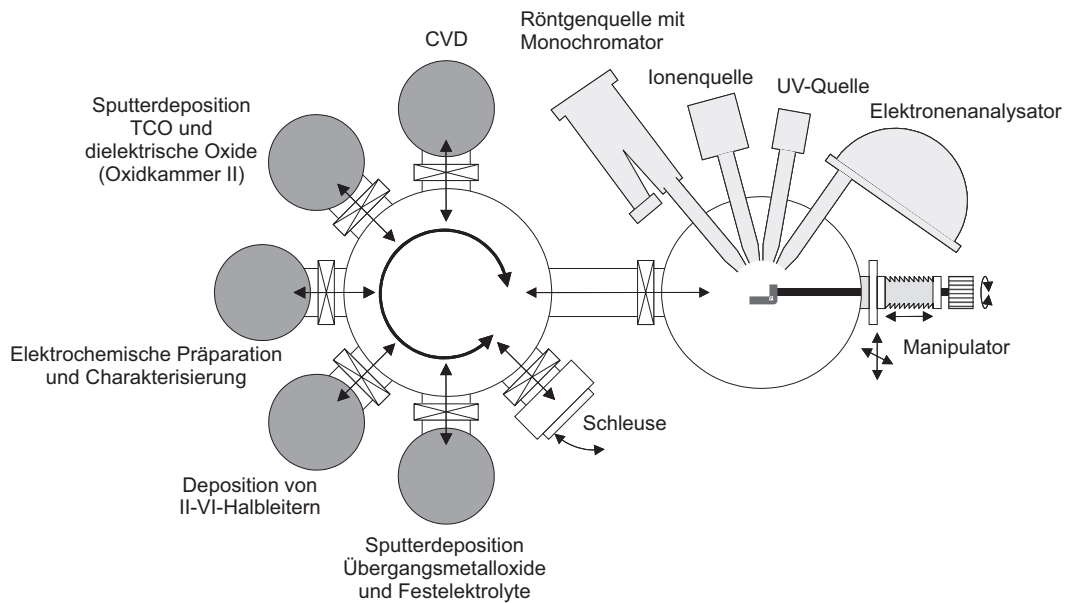


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung des integrierten Systems DAISY-MAT. Auf der linken Seite befinden sich die Depositionskammern zur Abscheidung verschiedener Materialien, die über eine Transferkammer miteinander verbunden sind. Auf der rechten Seite sind die Depositionseinheiten auf eine Analysekammer verlängert, in der sich ein Multitechnik-Oberflächenanalyzesystem befindet. $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ und Al_2O_3 wurden in der Oxidkammer II abgeschieden.

Bildung von Defekten. Ferner kann die Zusammensetzung der Oberfläche aufgrund des Vorzugssputterns (d.h. unterschiedliche Sputterraten für verschieden schwere Atome) verändert werden [175, 176]. Ein anschließender Konditionierungsprozess bei niedrigen Temperaturen [177] wird oft mit dem Ar-Ionensputtern kombiniert, um die Oberfläche nachträglich zu verbessern. Weitere Möglichkeiten wie die Behandlung mit niederenergetischen Helium-Plasmen [178] oder atomarem Sauerstoff bzw. Ozon (O_3) [179] können auch für die entsprechenden Materialien verwendet werden.

Im Vergleich dazu, wird bei einem *in situ* Experiment für die Oberflächen- und Grenzflächen-Analyse die Probe nach der Präparation in einer Vakuumkammer ohne Aussetzung an Luft direkt in die Analysekammer transferiert, sodass das gesamte Experiment unter UHV-Bedingungen durchgeführt werden kann. Solche *in situ* Experimente werden durch das integrierte System **DAISY-MAT** (**D**Armstädter **I**ntegriertes **S**ystem für **M**aterialforschung) ermöglicht, in dem die Präparation und Oberflächenanalyse der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten durchgeführt wurden. Es besteht aus einer Analyse- und Manipulationsstation, die über eine zentrale Trans-

4.1. Integriertes UHV-System zur Oberflächen- und Grenzflächen-Analyse

ferkammer mit mehreren Präparationskammern verbunden ist. Über die zentrale Transferkammer können die Proben innerhalb kurzer Zeit zwischen Präparations- und Analysekommer überführt werden, ohne die UHV-Bedingungen brechen zu müssen. Die verschiedenen Depositionskammern verfügen über eine Vielfalt von Materialien mittels unterschiedlichen Depositionsverfahren, womit die Analysen verschiedener Materialgrenzflächen unter *in situ* Bedingungen durchgeführt werden können. Der Basisdruck des Systems betrug in der Zeit dieser Arbeit 10^{-8} - 10^{-9} Pa. Eine schematische Darstellung des DAISY-MAT ist in Abbildung 4.1 gezeigt.

In der Analysekommer befindet sich ein *Physical Electronics 5700 Multi-Technique System*, das aus zwei Röntgenquellen, einer Ultraviolett-Quelle, einer Ionen-Quelle und einem Elektronenanalysator besteht. Als Röntgenquellen für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (Abk. XPS) stehen eine Mg/Al-Dualanode und eine monochromatisierte Al-Anode zur Verfügung. Die Anregungsenergien betragen 1253,6 eV für die Mg $K\alpha$ -Strahlung und 1486,6 eV für die Al $K\alpha$ -Strahlung. Die monochromatisierte Al-Röntgenstrahlung besitzt eine geringere Linienbreite von etwa 0,3 eV gegenüber der unmonochromatisierten Dualanode von etwa 0,8 eV. Für die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (Abk. UPS) wird eine Helium-Gasentladungslampe mit Anregungsenergie von 21,22 eV (He I) und 40,86 eV (He II) eingesetzt. Die Photoelektronen werden mit Hilfe eines Halbkugelanalysators (engl. Concentric Hemispherical Analyser) detektiert. Der Winkel zwischen der einfallenden Strahlung und dem Eintrittsspalt des Analysators beträgt für die monochromatische XPS 90° . Während der XPS-Messungen wird die Probenoberfläche mit einem Winkel von 45° zum Analysator positioniert. UPS-Messungen müssen in Normalemission und mit einem an der Probe angelegten Potential von $\approx 1,5$ V durchgeführt werden.

Die Ionenquelle kann mit verschiedenen Edelgasen wie He, Ne oder Ar betrieben werden und ermöglicht die Untersuchung der Zusammensetzung an der Oberfläche mittels Ionenstreuspektroskopie (engl. low energy ion scattering spectroscopy, Abk. LEISS [180]). Eine weitere Funktion der Ionenquelle ist die Oberflächenreinigung durch den Ionenbeschuss mit Ar- oder He-Ionen. Zur Kalibration der Bindungsenergie in der Photoemission erfolgen die Messungen der charakteristischen Rumpfniveau-Emissionen sowie der Fermikante mit durch Ionenbeschuss gereinigten Metallproben.

4.2. Schichtpräparation

Die Schichtpräparation, in erster Linie die Depositionsbedingungen der Kathodenzerstäubung, womit der Großteil der Schichten im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurde, entscheidet unmittelbar über die Eigenschaften der Proben. Darunter sind z. B. Druck, Temperatur, O₂-Gehalt und Substrat-Target-Abstand die wichtigen Parameter. Eine ausführliche Untersuchung des Einflusses der Probenpräparation auf die Eigenschaften der (Ba,Sr)TiO₃-Schichten, wie z. B. Morphologie, Stöchiometrie, Kristallinität, elektronische Oberflächeneigenschaften sowie dielektrische Eigenschaften, wurde von Schafranek in [134] beschrieben. Basierend auf seinen Ergebnissen wurden die Schichten unter entsprechend optimierten Bedingungen präpariert, mit denen die Charakterisierung und Modifizierung bezüglich der Zielsetzung dieser Arbeit durchgeführt wurden.

Tabelle 4.1.: Depositionsbedingungen verschiedener Materialien mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung. Hierbei sind T_{sub} die Temperatur des Substrats, d_{ST} der Substrat-Target-Abstand, p der Gesamtdruck, x_{O_2} der O₂-Gehalt im Prozessgas, \tilde{P} die RF- bzw. DC-Leistung und \tilde{R} die Depositionsrate. (RT: Raumtemperatur, RF: Radiofrequenz, DC: Gleichstrom)

Material	T_{sub}	d_{ST}	p	x_{O_2}	\tilde{P}	\tilde{R}
	[°C]	[cm]	[Pa]	%	[W]	[nm/min]
(Ba,Sr)TiO ₃	650	6,0	4	1	50 (RF)	≈ 5
Al ₂ O ₃	RT	8,2	0,5	15	40 (RF)	0,4 - 0,5
In ₂ O ₃ :Sn	400	8,2	0,5	0	25 (RF)	≈ 6
Pt	RT	8,5	0,5	0	15 (DC)	≈ 8

In diesem Abschnitt werden, neben einer Kurzfassung der verwendeten Depositionsbedingungen der betreffenden Materialien, einige zusätzliche Erläuterungen gegeben. Die entsprechenden verwendeten Parameter sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Außer Platin, bei dem das Plasma mit Hilfe eines Gleichstroms (DC) angeregt ist, erfolgte die Deposition durchweg mit Radiofrequenz (RF)-Kathodenzerstäubung. (Ba,Sr)TiO₃ und In₂O₃:Sn wurden von keramischen Targets der gewünschten Zusammensetzung abgeschieden, Al₂O₃ hingegen von einem metallischen Al-Target mit

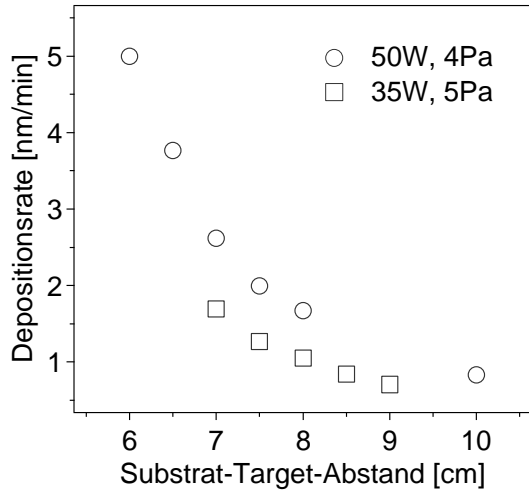


Abbildung 4.2.: Depositionsraten der BST-Schichten in Abhängigkeit der Substrat-Target-Abständen sowie Leistung und Druck.

einem reaktiven Prozess [181]. Das ITO-Target enthält 10 wt.% SnO_2 . Die abgeschiedenen ITO-Schichten zeigen eine typische Schichtleitfähigkeit von zirka $2 \times 10^4 \text{ S/cm}$ [138]. Eine vollständige Oxidation der Al_2O_3 -Schicht, die mit 15 % O_2 abgeschieden wurde, wurde anhand der XPS-Messungen bestätigt (siehe Abschnitt 5.1).

Die $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Dünnschichten wurden bei einer Substrattemperatur von 650°C mit einer RF-Leistung von 50 W abgeschieden. Der Gesamtdruck beträgt 4 Pa und das Prozessgas enthält ein Ar/O_2 -Gemisch mit 1 % O_2 . Die dielektrischen Eigenschaften der BST-Schichten hängen stark vom Substrat-Target-Abstand ab [127, 134], wobei die relative Permittivität sowie die Steuerbarkeit mit abnehmendem Abstand vermindert werden. Das Verhalten steht möglicherweise im Zusammenhang mit dem Ti-Gehalt. Einen äquivalenten Einfluss hat der Gesamtdruck p bei der Abscheidung, denn je geringer der Druck ist, desto länger ist die mittlere freie Weglänge für die ausgeschlagenen Teilchen und desto höher ist die Depositionsrate. Wenn nicht anders angegeben, wurden die BST-Schichten in dieser Arbeit unter den in Tabelle 4.1 angegebenen Bedingungen präpariert, da eine mittlere Permittivität und Steuerbarkeit bei diesen Bedingungen erhalten werden können. Außerdem ist die Depositionsrate bei diesen Bedingungen hoch, wie in Abbildung 4.2 gezeigt. Es wurden BST-Targets mit verschiedenen Ba/Sr-Verhältnissen verwendet, allerdings wurde $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ für die meisten Untersuchungen eingesetzt, da der Curie-Punkt der Keramik bei dieser Zusammensetzung nominell knapp unterhalb 0°C liegt [38] und die resultierenden Dünnschichten repräsentative Eigenschaften aufweisen (hohe ε_r und τ). Die mittels XPS bestimmten Ba/Sr-Verhältnisse sind in Abschnitt 7.3.2 angegeben.

4. Experimentelle Durchführungen

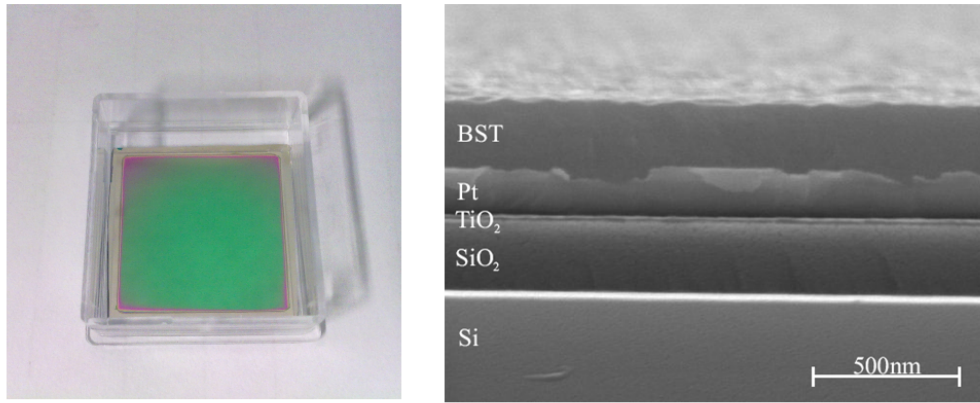


Abbildung 4.3.: Eine auf platinierter Si-Substrat abgeschiedene BST-Schicht mit einer Größe von $2 \times 2 \text{ cm}^2$ (links) und eine HREM-Aufnahme der Mehrschicht-Struktur (rechts, aus [127]).

Die laterale Homogenität der zerstäubten Schicht, das heißt, die Schichtdicke und Stöchiometrie, ist in der Regel hoch. Die Schichtdickenmessungen mittels Ellipsometrie weisen darauf hin, dass der Unterschied der Schichtdicken über eine $2 \times 2 \text{ cm}^2$ Probe weniger als 3 % beträgt. Je langsamer die Deposition verläuft, das bedeutet größerer Abstand bzw. höherer Druck, desto homogener ist die Schicht. Mit Hilfe des hoch reflektierenden platinieren Substrats kann die Homogenität der Schichtdicke auch durch die Farbe der Schicht gut erkannt werden (Abbildung 4.3 (links)). Das platierte Si-Substrat von der Firma *INOSTEK Inc.* wurde vorwiegend für die Herstellung der BST-Schicht verwendet. Es besitzt eine Mehrschicht-Struktur von p-Si(100)/SiO₂/TiO₂/Pt(111), wie die Rasterelektronenmikroskopaufnahme in Abbildung 4.3 (rechts) zeigt. Die TiO₂-Schicht ($d = 20 \text{ nm}$) bietet eine gute Haftung zwischen SiO₂ ($d = 300 \text{ nm}$) und Pt ($d = 150 \text{ nm}$).

Das Si-Substrat ist kostengünstig und mit den konventionellen Halbleitertechnologien gut kompatibel. Es kann in eine gewünschte Größe gut verarbeitet werden und verfügt über eine sehr gute chemische und thermische Stabilität. Die flächige Pt-Schicht wird als die untere Elektrode für die Parallelplattenkondensator-Struktur benutzt. Ein Nachteil ist jedoch ihre Oberflächenmorphologie. Die Messung mittels Rasterkraftmikroskopie (Abk. AFM) in Abbildung 4.4 (links) zeigt, dass die Pt-Oberfläche eine hohe Dichte von Erhebungen aufweist. Ein Querschnitt durch eine derartige Erhebung in Abbildung 4.4 (rechts) verdeutlicht deren außergewöhnliche Höhe, die nahezu gleich wie die Dicke der Pt-Schicht ist. Die Ausbildung der Erhebungen ist auf die Druckspannung der Schicht zurückzuführen. Das Heizen

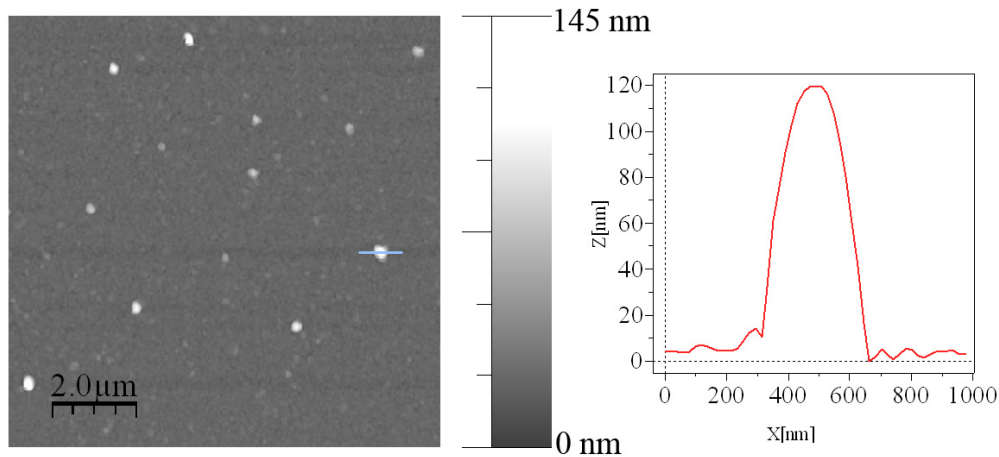


Abbildung 4.4.: AFM-Aufnahme eines nicht behandelten platiniierten Si-Substrat in einer 2-dimensionalen Darstellung (links) und das Querschnitt einer Pt-Erhebung (rechts). Die hellblaue Linie zeigt die Stelle, bei der das Querschnitt genommen wird.

bei einer Temperatur höher als 500 °C, wie für die BST-Abscheidung erforderlich ist, kann das Wachstum weiter vorantreiben [182]. Solch ein Verhalten ist auch bei der Pt-Schicht auf einkristallinen Substraten wie SrTiO_3 und MgO zu sehen. Aufgrund der großen Gitterfehlانpassung könnte dabei die Dichte und Höhe der Pt-Erhebungen noch erhöht sein. Die Pt-Erhebungen können insbesondere bei geringen BST-Schichtdicken Kurzschlüsse zwischen unteren und oberen Elektroden verursachen. Auch wenn eine hinreichend dicke BST-Schicht die Erhebungen abdeckt, wird sich das anliegende elektrische Feld an der Spitze der Erhebungen verstärken und die Durchbruchsspannung der Probe verringern. Da die Größe der oberen Elektroden die Dichte der Erhebungen deutlich übertrifft, ist die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Schwachstellen, z. B. möglichen Kurzschlüssen, hoch.

Ein weiteres Problem der BST-Schicht, das zu Probenausfällen führen kann, sind Mikrorisse, die durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Pt und BST und die daraus folgende Spannung in der BST-Schicht verursacht werden. Während der Abscheidung der oberen Elektroden kann das Metall in die Mikrorisse einlaufen und ebenfalls zu Kurzschlüssen oder Feldüberhöhungen führen. Deshalb ist es wichtig, eine kontrollierte Abkühlung der BST-Schicht von der Depositionstemperatur (650 °C) auf Raumtemperatur durchzuführen. Abbildung 4.5 zeigt optische Mikroskopaufnahmen von BST-Schichten. Die mit einer Rate von 20 K/min abgekühlte Schicht (links) weist keine Mikrorisse auf, während

4. Experimentelle Durchführungen

die unregelmäßig abgekühlte Schicht (rechts) eine hohe Konzentration orientierter Mikrorisse aufweist. Die Risse verlaufen über die Pt-Erhebungen, da die Spannungen an diesen Stellen besonders hoch sind. Außerdem ist die Bildung der Mikrorisse von der Schichtdicke abhängig. Es wurde beobachtet, dass sich bei einer 660-nm-dicken BST-Schicht, trotz langsamer Abkühlung, viele Risse gebildet haben. Für die BST-Abscheidungen innerhalb dieser Arbeit wurde immer eine Abkühlung mit einer Rate von 10 K/min durchgeführt.

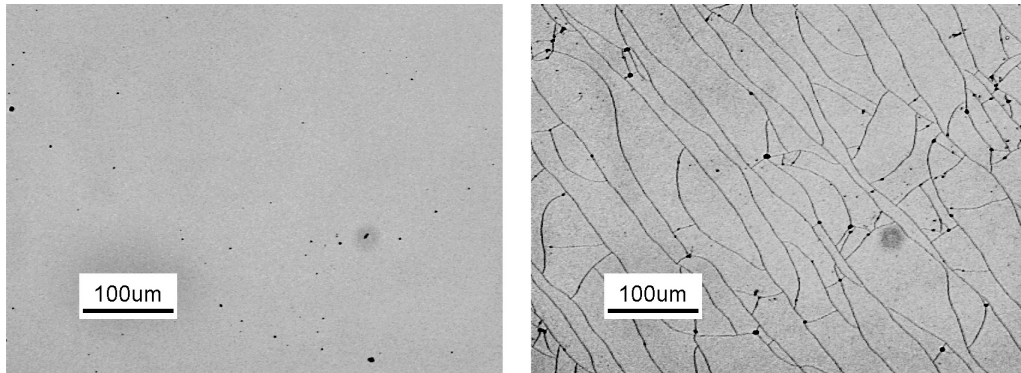


Abbildung 4.5.: Optische Mikroskopaufnahme einer BST-Schicht mit (links) und ohne (recht) kontrollierter Abkühlung nach der Abscheidung. Die schwarzen Punkte in den Bildern sind auf die Pt-Erhebungen des Pt-Substrats zuzuordnen, die sich durch die BST-Schicht abbilden.

4.3. Messaufbauten zur elektrischen und dielektrischen Charakterisierung

Zur elektrischen und dielektrischen Charakterisierung werden passende Messaufbauten für die Elektrodengeometrie, Kontaktierungstechnik sowie die Messung benötigt, um eine hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen zu erhalten. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Messsysteme verwendet, welche sowohl für DC- als auch für AC-Charakterisierung geeignet sind. Beide Systeme umfassen eine Parallelplattenkondensator-Geometrie, bei der eine bzw. mehrere Schichten, die zu untersuchen sind, auf einer unteren Elektrode abgeschieden werden und anschließend die oberen Elektroden auf den zuvor abgeschiedenen Schichten durch zwei unterschiedliche Methoden aufgebracht werden. Diese Geometrie zeichnet sich durch große realisierbare Kapazitäten sowie große anliegende Steuerfeldstärken bei

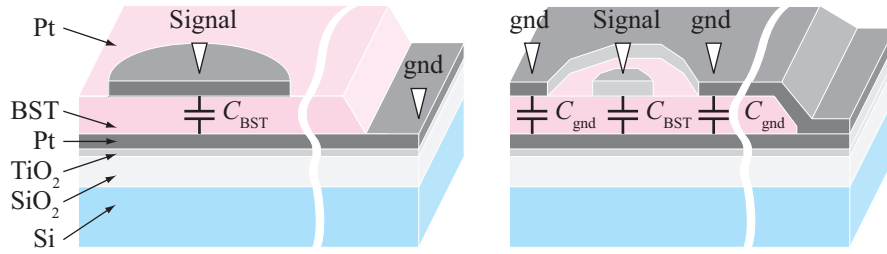


Abbildung 4.6.: Schematische Darstellungen der Elektrodengeometrie für DC- und AC-Charakterisierung bei niedrigen (links) und hohen Frequenzen (rechts). Die Dreiecke repräsentieren die Kontaktierungen mit den Messspitzen.

kleinen Steuerspannungen aus, was durch den geringen einstellbaren Elektrodenabstand (d. h. die Schichtdicke des Dielektrikums) im Bereich von einigen 100 nm ermöglicht wird.

Abbildung 4.6 zeigt die schematischen Darstellungen der zwei verwendeten Elektrodengeometrien. Die oberen Elektroden der ersten Geometrie (links), die der AC-Charakterisierung bis zum MHz-Bereich entspricht, wird durch eine unmittelbar auf der Schichtoberfläche befestigte Schattenmaske abgeschieden. Der Durchmesser beträgt typischerweise 100 bis 500 μm , wobei die Elektroden mit einem Durchmesser von 200 μm zumeist für diese Geometrie verwendet werden, da diese Größe eine erleichterte Kontaktierung bietet, und zugleich zu keiner deutlich erhöhten Wahrscheinlichkeit von Probenausfällen führt, welcher oft aufgrund der Mikrorisse oder Löcher in der Schicht auftritt. Da die Dicke der BST-Schicht viel kleiner als die horizontale Dimension der Elektroden ist, ist das anliegende elektrische Feld weitgehend senkrecht auf die obere Elektrode gerichtet. So lässt sich die Kapazität C_{BST} der BST-Schicht durch Gleichung 2.4 beschreiben.

Für die Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften im GHz-Bereich wurde die in Abbildung 4.6 (rechts) dargestellte Geometrie verwendet, wobei die Strukturierung der Elektroden mittels Photolithographie und Lift-Off-Prozess durchgeführt wurden [183]. Dies ist insbesondere für die Charakterisierung bei hohen Frequenzen notwendig, um Kondensatoren mit kleiner Kapazität und kurzen Zuleitungen präparieren zu können, denn die Lage der Resonanzfrequenz hängt von der Kapazität C des untersuchten Kondensators und der Induktivität L der Zuleitungen wie folgt ab:

$$\omega_{\text{Res}} = \sqrt{CL}. \quad (4.1)$$

4. Experimentelle Durchführungen

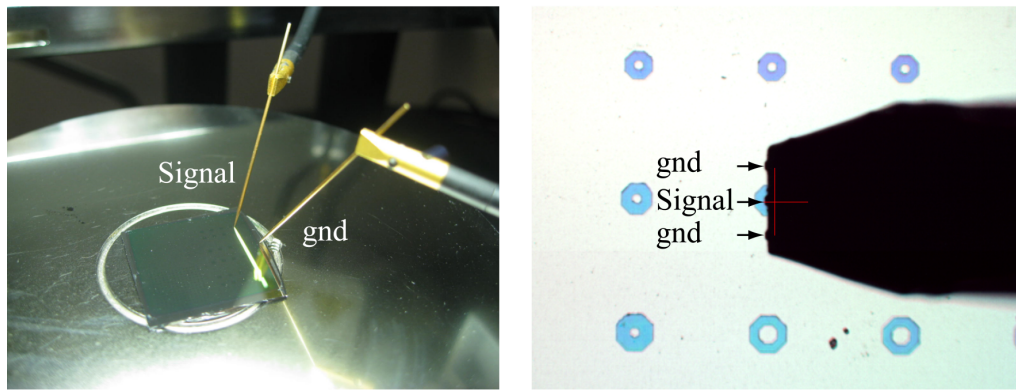


Abbildung 4.7.: Kontaktierungsmethoden für die unterschiedlichen Elektrodengeometrien, die mittels Schattenmaske (links) bzw. Photolithographie (rechts) angefertigt sind.

Die zu charakterisierende Kapazität C_{BST} wird durch die aus technischen Gründen bei der Maskenherstellung gebildete Achteckfläche mit Durchmesser von 6 bis $48\ \mu\text{m}$ auf der BST-Schicht und die untere Elektrode gebildet. Zusätzlich wird eine umlaufende Massefläche verwendet, die mehrere Funktionen besitzt. Sie überlappt am Rand der BST-Schicht mit der unteren Metallisierung und dient als Gleichspannungsverbindung zwischen den Massekontakten der Messspitzen und der unteren Elektrode, womit über der Kapazität C_{BST} die zwischen „Signal“- und „Ground“- (Abk. gnd) Anschlüssen der Messspitzen eingeprägte Gleichspannung anliegt. Außerdem stellt die Massefläche eine verteilte Kapazität C_{gnd} dar, deren flächenintegrale Größe ($C_{\text{gnd}} \gg C_{\text{BST}}$) als „Kurzschluss“ bei hohen Frequenzen betrachtet werden kann [183].

Bei den beiden verwendeten Geometrien handelt es sich nicht um eine für Mikrowellenanwendungen optimierte Komponentenstruktur, sondern um eine relativ einfache und zuverlässige Geometrie, die zur Charakterisierung und Optimierung der Schicht- sowie Grenzflächeneigenschaften dient. Der Vorteil dieser beiden Geometrien ist, dass keine Strukturierung der unteren Elektrode und der BST-Schicht mittels Photolithographie und Ionen-Ätzen notwendig ist [184]. Dies reduziert den technologischen Aufwand der Fertigung und vermeidet wesentlich die äußeren Einflüsse auf die Schichteigenschaften.

Die entsprechenden Kontaktierungsmethoden sind in Abbildung 4.7 gezeigt. Bei der ersten Geometrie für AC-Charakterisierung im MHz-Bereich werden die Elektroden von zwei Messköpfen durch Wolfram-Spitzen kontaktiert (links). Für ITO-

Elektroden werden vergoldete Wolfram-Spitzen verwendet um mögliche elektrochemische Reaktionen zu vermeiden. Über Koaxialkabel sind die Messköpfe mit dem Sourcemeter (*Keithley* 2612 bzw. 6487) für die elektrischen Messungen bzw. mit dem Impedanzanalysator (*Agilent* 4294A) für die dielektrischen Messungen bis MHz-Bereich verbunden. Das elektrische Signal wird durch die Messspitze „Signal“ an der oberen Elektrode angelegt, während die untere Elektrode durch die Messspitze „gnd“ auf der Masse gelegt wird. Demzufolge ist die Polarität der Spannung immer der Spannungsunterschied von oberer Elektrode in Bezug auf untere Elektrode. Dieser Messaufbau verlangt wenig technischen Aufwand und ermöglicht eine schnelle und direkte Charakterisierung und Optimierung der Materialeigenschaften.

Bei der zweiten Geometrie für Charakterisierungen im GHz-Bereich wird ein speziell für Hochfrequenztechnik entwickelter Messkopf eingesetzt, der über drei Messspitzen (1×„Signal“, 2× „Ground“) auf einer Ebene verfügt (rechts). Der Messkopf ist mit einem Netzwerkanalysator (*Anritsu* 37397C) verbunden und das elektrische Signal wird ebenfalls durch die mittlere „Signal“-Messspitze auf der inneren Elektrode angelegt. Dank der hoch automatisierten Probe-Station ist eine präzise Kontaktierung und eine automatische Abtastung von einer Probenmatrix möglich. Dadurch kann die gesamte Eigenschaft der Probe im GHz-Bereich systematisch charakterisiert werden. Die Prozessierung solcher Elektrodenstrukturen und die Messungen mittels Netzwerk-Analyse im GHz-Bereich wurden am Fachgebiet Mikrowellentechnik (Prof. Jakoby) der TU Darmstadt durchgeführt.

4.4. Weitere Messaufbauten

Die weiteren in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden sind:

- **Rasterkraftmikroskopie** erfolgt mit dem Mikroskop *Asylum Research MFP-3D* am Fachgebiet Oberflächenforschung der TU Darmstadt.
- **Ellipsometrie** erfolgt mit dem spektroskopischen Ellipsometer *Sentech SE800* am Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften der TU Darmstadt.
- **Polarisationsmessung** erfolgt mit dem LC-Meter *Radiant* an der Universität der Wissenschaft und Technologie, Hefei, China.

Teil II.

Ergebnisse und Auswertung

5. Grenzflächeneigenschaften

Die Untersuchungen der Grenzflächeneigenschaften zwischen (Ba,Sr)TiO₃ und Al₂O₃ bzw. In₂O₃:Sn werden in diesem Kapitel präsentiert. Dazu wird Photoelektronenspektroskopie mit *in situ* Schichtpräparation eingesetzt, bei der die Barrierenhöhe während der Grenzflächenausbildung direkt ermittelt werden kann. Für beide Grenzflächen werden zwei Experimente mit umgekehrter Substrat-Schicht-Reihenfolge durchgeführt.

5.1. Grenzflächen zwischen (Ba,Sr)TiO₃ und Al₂O₃

Zur Ausbildung der BST/Al₂O₃-Grenzfläche wurden zuerst zwei Substratschichten – 200 nm Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ und 14 nm Al₂O₃ – auf Si/SiO₂/TiO₂/Pt-Wafer unter folgenden Bedingungen abgeschieden

BST: $T_{\text{sub}} = 650\text{ °C}$, $p = 4\text{ Pa}$, $x_{\text{O}_2} = 1\%$ und $d_{\text{ST}} = 7,5\text{ cm}$,

Al₂O₃: $T_{\text{sub}} = 25\text{ °C}$, $p = 0,5\text{ Pa}$, $x_{\text{O}_2} = 15\%$ und $d_{\text{ST}} = 8,2\text{ cm}$.

Mit Hilfe des integrierten UHV-Systems, wurden für das jeweilige Experiment Al₂O₃ bzw. BST mit obigen Parametern schrittweise auf der Substratschicht abgeschieden und die entsprechenden XP-Spektren der sukzessiven Grenzflächenausbildung wurden aufgenommen.

5.1.1. Al₂O₃ auf BST

In Abbildung 5.1 sind die Übersichtspektren der BST-Substratschicht und der darauf abgeschiedenen Al₂O₃-Schicht dargestellt. Zu Beginn des Grenzflächenexperiments sind bei der unbeschichteten BST-Schicht nur die Rumpfniveau-Emissionen von Ba, Sr, Ti und O mit den typischen Intensitätsverhältnissen zu erkennen, während am Ende bei der Al₂O₃-Schicht nur die Emissionen von Al und O detektiert

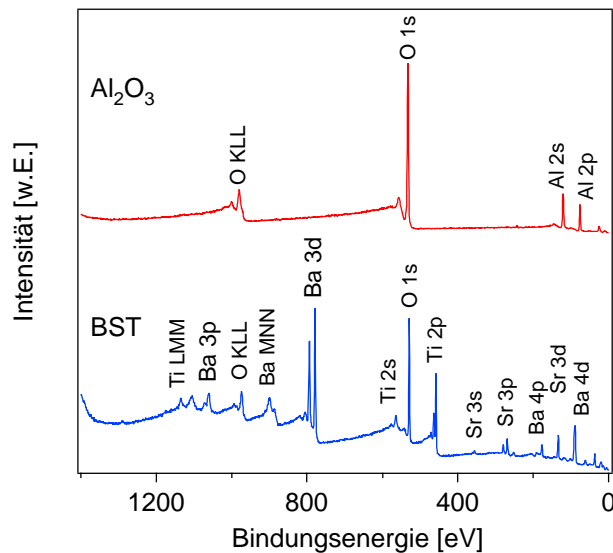


Abbildung 5.1.: Übersichtsspektren der BST-Substratschicht vor dem Grenzflächenexperiment und der Al_2O_3 -Schicht nach vollständiger Abschwächung der Substratemissionen.

werden können. Zwischen den zwei Schritten weisen die Spektren eine Überlagerung von beiden Schichten auf, wie die mit hoher Auflösung gemessenen Spektren zeigen. Die Übersichtsspektren deuten auf kontaminationsfreie Oberflächen beider Schichten hin. Das heißt, auf der Oberfläche ist kein Kohlenstoff oder andere Fremdstoffe zu sehen, welches ein wesentlicher Vorteil der *in situ* Präparation ist.

In Abbildung 5.2 sind die mit hoher Auflösung aufgenommenen XP-Spektren der Sr 3d, Ti 3d, Ba 3d_{5/2}, Ba 4d-Substratemissionen der BST-Schicht und der Al 2p-Emission der Al_2O_3 -Schicht sowie die beiden Schichten zuzuordnende O 1s-Emission im Verlauf der schrittweisen Deposition von Al_2O_3 gezeigt.

Vor der Abscheidung des Al_2O_3 weisen alle Substratemissionen typische Bindungsenergien für $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ auf. Die Emissionen von Ba 3d¹, Ba 4d, Sr 3d und Ti 2p zeigen alle eine Dublett-Aufspaltung mit den entsprechenden Intensitätsverhältnissen. Zudem weisen die Emissionen von Ba 3d und Ba 4d eine typische Aufspaltung in eine Barium-Volumenkomponente mit niedrigerer Bindungsenergie und eine Barium-Oberflächenkomponente mit höherer Bindungsenergie auf [134]. Die Ursprung dieser Aufspaltung ist bisher noch nicht endgültig verstanden. Die Untersuchungen mittels PES und PFM (engl. piezoresponse force microscopy) weisen darauf hin, dass dieses Verhalten möglicherweise einer Oberflächenladung zurückgeschrieben werden kann [134, 185]. Nachdem die Al_2O_3 -Schicht eine Schichtdicke

¹Die Emissionslinie von Ba 3d_{3/2} ist hierbei aufgrund der großen Aufspaltung der Bindungsenergie nicht gezeigt.

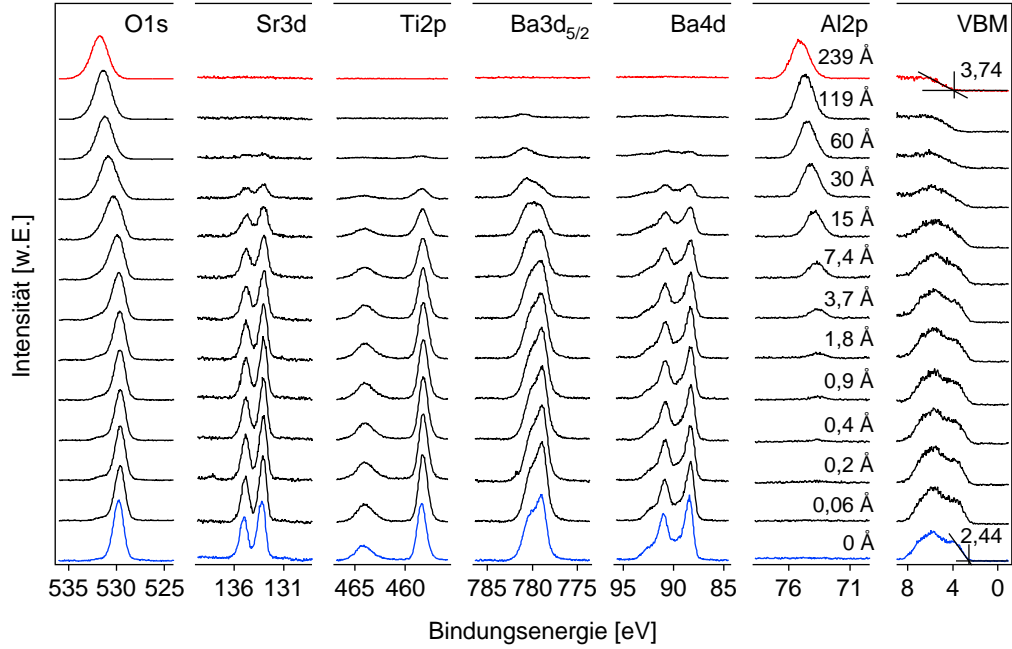


Abbildung 5.2.: Mit hoher Auflösung gemessene Spektren der Emissionen des BST-Substrats und der Al-Emission des abgeschiedenen Al_2O_3 sowie den Emissionen im Valenzbandbereich während der schrittweisen Ausbildung der $\text{BST}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche. Alle Spektren wurden mit monochromatischer Al-K α -Strahlung angeregt. Die angegebenen Schichtdicken von Al_2O_3 sind durch die Abschwächung der Sr3d- und Ti2p-Substratmission berechnet.

5. Grenzflächeneigenschaften

von 24 nm erreicht hat, sind nur die Emissionen von Al 2p und O 1s zur erkennen, deren Bindungsenergien ($E_{B,Al2p} = 73,6 \pm 0,1$ eV und $E_{B,O1s} = 529,6 \pm 0,1$ eV) mit Al_2O_3 gut übereinstimmen [149]. Dies deutet darauf hin, dass eine vollständige Abschwächung der Substratmissionen durch die Bedeckung der Al_2O_3 -Schicht sowie eine vollständige Oxidation von Al während der reaktiven Kathodenzerstäubung erreicht werden.

Während der Abscheidung des Al_2O_3 nimmt die Intensität von Al 2p allmählich zu, dagegen zeigen die Substratmissionen eine exponentiell abnehmende Intensität, mit einer Abschwächung, die der inelastischen mittleren freien Weglänge der jeweiligen Emissionen entspricht. Dies weist auf ein lagenweises Wachstum des Al_2O_3 und die Ausbildung einer atomar scharfen Grenzfläche hin. Trotz der variierenden Intensität zeigen die Emissionen von Sr, Ti und Al während der Abscheidung eine gleichbleibende Linienform, das heißt, eine unveränderte Linienbreite aller drei Emissionen.

Die Aufspaltung in die Volumenkomponente und die Oberflächenkomponente der Ba 3d- und Ba 4d-Emission ist während der ganzen Abscheidung zu erkennen. Die Oberflächenkomponente der Ba 3d-Emission hat im Vergleich zu der des Ba 4d eine größere relative Intensität, was auf eine stärkere Oberflächensensitivität des Ba 3d-Rumpfniveaus zurückgeführt werden kann. Das Intensitätsverhältnis der Oberflächenkomponente zur Volumenkomponente der beiden Emissionen sowie ihre Linienform verändern sich bis zu einer Al_2O_3 -Bedeckung von 4 Å nicht. Nach mathematischer Linienanpassung weist die Aufspaltung von Ba 3d_{5/2} eine Energiedifferenz von etwa 1,25 eV auf, während die für Ba 4d bei 1,05 eV liegt. Die relative Intensität der Oberflächenkomponente und die Energiedifferenz der Aufspaltung nehmen nach Aufbringen von etwa 7 Å Al_2O_3 zu, wobei die Erhöhung der Energiedifferenz bei der Ba 4d-Emission stärker ist. Veränderung des Intensitätsverhältnisses steht möglicherweise im Zusammenhang mit der Oberflächenladung.

Die in Abbildung 5.2 ebenfalls dargestellte O 1s-Emission und die Valenzbandspektren entstammen, je nach Schichtdicke der BST-Schicht, der Al_2O_3 -Schicht oder einer Überlagerung von beiden. Mit keiner bzw. geringer Al_2O_3 -Bedeckung hat die O 1s-Emission eine Bindungsenergie von etwa 529,6 eV mit einer schmalen und symmetrischen Form, die typisch für BST ist. Die O 1s-Linienform wird mit zunehmender Al_2O_3 -Schichtdicke ($d_{Al_2O_3} \geq 7$ Å) allmählich breiter und verschiebt

zu höherer Bindungsenergie. Dies kann einem graduellen Übergang der Sauerstoffemission aus BST zu der aus Al₂O₃ zugeschrieben werden. Der Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum (VBM) des unbeschichteten BST liegt zu Beginn des Grenzflächenexperiments bei 2,44 eV. Nach vollständiger Abschwächung der Substratemissionen – was ungefähr 24 nm Al₂O₃-Bedeckung entspricht – wird ein Wert von 3,74 eV beobachtet. Ähnlich wie die O 1s-Emission zeigt der Verlauf der Valenzbandspektren einen deutlichen Übergang von BST zu Al₂O₃.

Während der Abscheidung zeigen alle Rumpfniveau-Emissionen sowie die Valenzbandspektren eine Verschiebung der Bindungsenergie. Die Analyse dieser Verschiebung wird in Abschnitt 5.1.3 zusammen mit dem umgekehrten Grenzflächenexperiment gegeben.

5.1.2. BST auf Al₂O₃

Für die Grenzflächenuntersuchung von BST, abgeschieden auf Al₂O₃, wurde eine 14 nm dicke Al₂O₃-Dünnschicht zunächst bei 650 °C für 30 min unter den gleichen Bedingungen, die bei der BST-Abscheidung vorherrschen, geheizt. Nach dem Heizvorgang sind in den XP-Spektren weder Pt-Emissionen noch eine metallförmige Fermikante zu erkennen, was auf eine nach wie vor geschlossene und ausreichend dicke Al₂O₃-Bedeckung auf Pt hinweist. Vor jeder BST-Abscheidung wurde die Probe für ungefähr 30 min geheizt, bis eine stabile Temperatur erreicht war. Nach der Abscheidung wurde die Probe in der Sputterkammer auf nahezu Raumtemperatur abgekühlt, bevor diese in die XPS-Analysekammer transferiert wurde. Das Aufheizen und Abkühlen wurden in der bei der Abscheidung vorherrschenden Atmosphäre ausgeführt, um Veränderungen der Schicht zu vermeiden.

In Abbildung 5.3 sind die mit hoher Auflösung gemessenen XP-Spektren der Emissionen von Al₂O₃ sowie BST im Verlauf der schrittweisen Deposition von BST dargestellt. Ähnlich wie beim oben beschriebenen Experiment, zeigen die Spektren hierbei auch eine reine Al₂O₃-Oberfläche vor der Abscheidung und eine vollständige Abschwächung der Substratemissionen nach der Abscheidung mit einer BST-Schichtdicke von 18 nm. Dazwischen bestehen die Spektren aus einer Überlagerung von beiden Schichten.

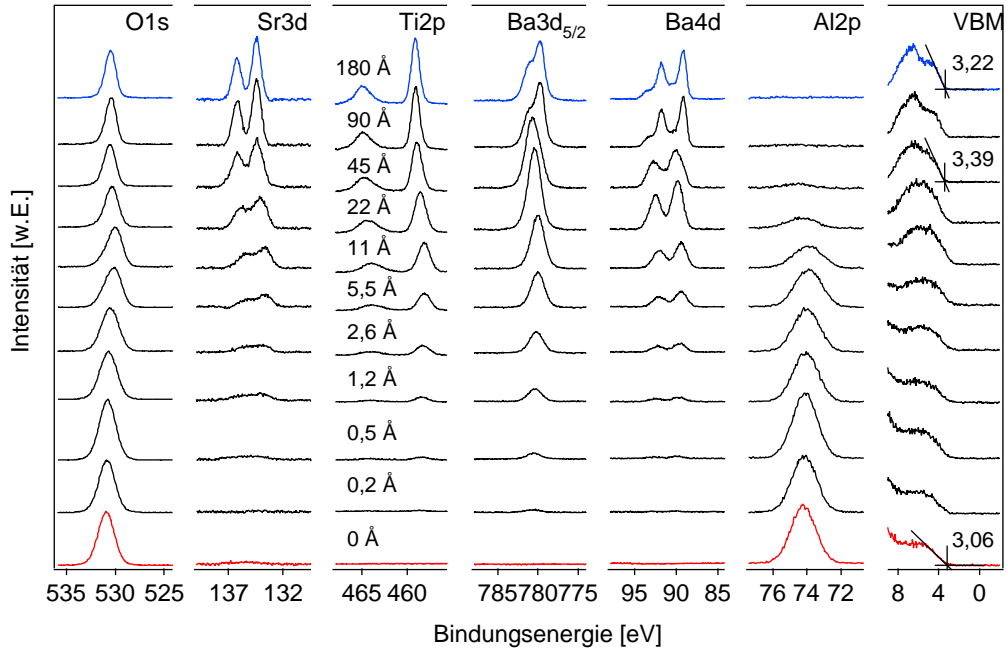


Abbildung 5.3.: Mit hoher Auflösung gemessene Spektren der Al-Emission des Al_2O_3 -Substrats sowie den Emissionen des abgeschiedenen BST und des Valenzbandbereichs während der schrittweisen Ausbildung der Al_2O_3 /BST-Grenzfläche. Alle Spektren wurden mit monochromatischer Al- $K\alpha$ -Strahlung angeregt. Die angegebenen Schichtdicken von BST sind aus der Ellipsometriemessung der dicken BST-Schicht und der jeweiligen Depositionszeiten berechnet.

Während der Abscheidung zeigt die O 1s-Emission eine umgekehrte Entwicklung im Vergleich zu der oben beschriebenen Grenzflächenbildung bei Al₂O₃ abgeschieden auf BST. Es beginnt mit einer relativ breiten Linienform des Al₂O₃ und wird im Übergang breiter aufgrund der zunehmenden Intensität der O 1s-Emission des BST. Mit zunehmender BST-Schichtdicke wird die O 1s-Emission des Al₂O₃ kontinuierlich abgeschwächt und dadurch zeigt das Spektrum bei höherer BST-Bedeckung wieder eine schmale Linienform, welche typisch für O 1s-Emission aus BST ist. Die Abschwächung der Substratmissionen ist auch bei Al 2p zu erkennen. Die Linienform der Al 2p-Emission bleibt bis zu einer Schichtdicke von etwa 5 Å unverändert und zeigt eine leichte Verbreiterung bei höheren Schichtdicken des BST.

Die Aufspaltung des Sr 3d-Dubletts ist, bis eine Schichtdicke des BST von 45 Å erreicht wird, nicht gut aufgelöst. Eine genaue Bestimmung der Verschiebung der Bindungsenergie für Sr 3d wird durch die erhebliche Linienbreite bei geringer BST-Bedeckung verhindert. Im Gegensatz dazu hat die Ti 2p-Emission eine hohe Spin-Bahn-Aufspaltung, die das Verfolgen der Bindungsenergie bei geringer BST-Bedeckung ermöglicht.

In den Spektren von Ba 3d_{5/2} und Ba 4d ist bei kleinen Schichtdicken nur eine Komponente zu erkennen, bevor die Aufspaltung in Volumenkomponente und Oberflächenkomponente bei einer Schichtdicke von 45 Å eintritt. Ein ähnliches Verhalten ist während der Abscheidung von BST auf Pt auch zu beobachten [90]. Insgesamt gibt es die Tendenz, dass die Linienformen aller Emissionen des BST mit zunehmender Schichtdicke schmaler werden. Eine mögliche Ursache dafür könnte in einer nicht vollständig ausgebildeten elektronischen Struktur bei kleiner BST-Schichtdicke liegen. Dies könnte auch durch die andere Kristallstruktur der Al₂O₃-Substratschicht verursacht werden.

Der Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum beträgt 3,06 eV für die unbeschichtete Al₂O₃-Substratschicht und 3,22 eV nach Aufbringen von etwa 18 nm BST. Sowohl die Lage des VBM als auch die Form und Intensität der Spektren sind nach Abscheidung von 18 nm charakteristisch für BST.

5.1.3. Energiebandanpassung von BST/Al₂O₃-Grenzflächen

Die Entwicklung der Bindungsenergien verschiedener Rumpfniveaus im Verlauf der schrittweisen Deposition von Al₂O₃ auf BST bzw. von BST auf Al₂O₃ ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Bindungsenergiedifferenzen E_B^{VBM} zwischen Rumpfniveau-Emissionen und Valenzbandmaximum wurden hierbei zur besseren Anschaulichkeit abgezogen. Die Bindungsenergiedifferenzen zwischen den individuellen Rumpfniveaus und dem VBM bei beiden Grenzflächenexperimenten stimmen miteinander gut überein. Aufgrund der konstanten Bindungsenergiedifferenz gibt die gewählte Darstellung somit den aus den Rumpfniveau-Emissionen abgeleiteten Verlauf des Fermi-niveaus bezogen auf das Valenzbandmaximum wieder.

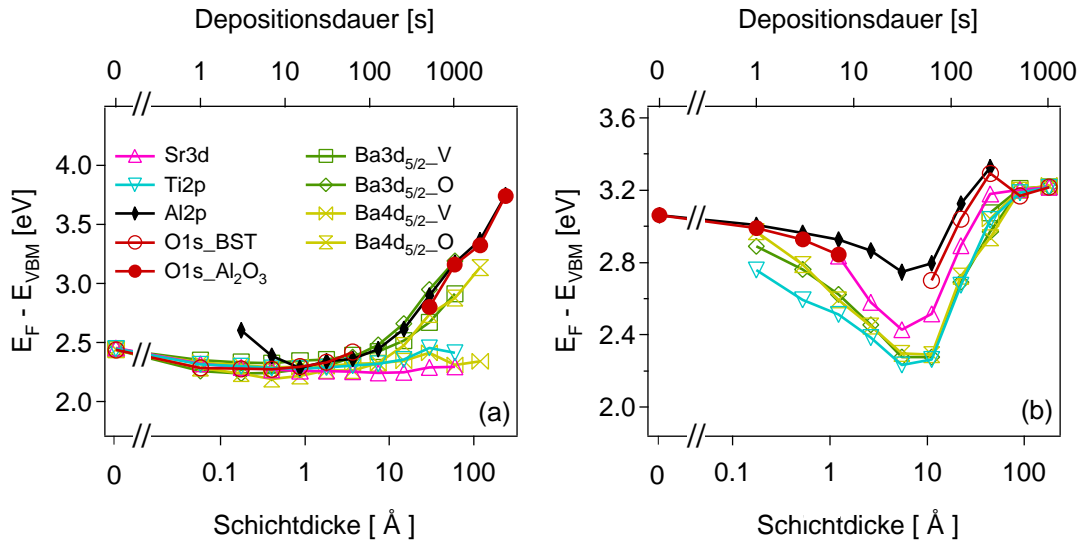


Abbildung 5.4.: Aus den Verläufen der Bindungsenergien der Rumpfniveau-Emissionen bestimmter Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum ($E_F - E_{\text{VBM}}$) mit zunehmender Schichtdicke für Al₂O₃ abgeschieden auf BST (a) und BST abgeschieden auf Al₂O₃ (b). V und O repräsentieren Volumen- und Oberflächenkomponente der Ba 3d- und Ba 4d-Emissionen.

In Abbildung 5.4 (a) zeigt der Verlauf der Bindungsenergien verschiedener Rumpfniveaus bis zu einer Schichtdicke von 2 Å nur eine sehr kleine Verschiebung. Bei weiterem Wachstum des Al₂O₃ fangen die Linien an abzuspalten und unterschiedlich stark zu verschieben. Nur geringe Änderungen der Bindungsenergien sind bei Sr 3d, Ti 2p und Ba 4d-Volumenkomponente zu beobachten, dagegen zeigt die Bindungsenergie der O 1s-Emission von BST (bestimmt von O 1s-Spektren bei $d_{\text{Al}_2\text{O}_3} < 4$ Å) sowie die Bindungsenergie der Volumen- und Oberflächenkomponente

von Ba 3d eine zunehmende Verschiebung, wobei die der Ba 3d-Oberflächenkomponente am stärksten ausgeprägt ist. Die Verschiebung der Bindungsenergien der BST-Substratschicht in Abbildung 5.4 (a) nimmt also mit ansteigender Oberflächensensitivität zu. Dies weist darauf hin, dass eine Potentialverschiebung nur in den obersten Monolagen – wie sie z. B. von den oberflächenempfindlichsten Ba-Oberflächenkomponenten repräsentiert wird – stattfindet, während die Schichten unterhalb, die von nicht-oberflächenempfindlichen Sr 3d, Ti 2p und Ba 4d-Volumenkomponenten besser repräsentiert werden, von der Grenzflächenentwicklung kaum beeinflusst werden². Dieser Effekt wäre darauf zurückzuführen, dass ein elektrisches Feld in der Al₂O₃-Schicht vorliegt, welches nur die Oberfläche des BST penetriert. Das elektrische Feld könnte durch die während der Deposition in die Al₂O₃-Schicht eingebrachten Ladungen verursacht werden [160]. Das fehlende Eindringen des elektrischen Feldes in die BST-Schicht deutet auf eine Grenzflächenänderung hin, die auch in den dielektrischen Eigenschaften der BST/Al₂O₃-Kondensatoren zu erkennen ist (siehe Kapitel 7), und könnte mit der Erhöhung des Intensitätsverhältnisses der Ba-Oberflächenkomponente zur Ba-Volumenkomponente im Zusammenhang stehen.

Für die umgekehrte Grenzflächenausbildung zeigen die Rumpfniveau-Emissionen von BST bezugnehmend auf Al₂O₃ eine nahezu parallele Verschiebung in der Übergangsphase, wie in Abbildung 5.4 (b) dargestellt. Der Verlauf der Bindungsenergiedifferenzen von beiden Schichten zeigt zuerst einen Abfall, bis das BST eine Schichtdicke von etwa 6 Å erreicht. Weitere Abscheidung führt zu einem Anstieg bis zu einer Schichtdicke von ungefähr 45 Å, bei der die Ba-Volumenkomponente in den Spektren auftritt. Bei dieser Schichtdicke zeigen alle Rumpfniveau-Emissionen von O 1s, Ba 3d, Ba 4d, Sr 3d und Ti 2p eine Sättigung in der Verschiebung der Bindungsenergien und eine Überlappung der Bindungsenergiedifferenzen.

Aus den Verläufen der Bindungsenergien von Al₂O₃ und BST kann der Abstand der Valenzbandmaxima an der Grenzfläche angegeben werden. Wie in Abbildung 5.4 (a) erkennbar, liegt das von Al 2p und O 1s des Al₂O₃ abgeleitete VBM sehr nah an dem VBM des BST, welches von den oberflächenempfindlichsten Rumpfniveau-Emissionen abgeleitet ist. Dies weist auf eine sehr kleine Valenzbanddifferenz an der Grenzfläche hin. In ähnlicher Art und Weise liegt der Abstand der Valenz-

²Das bedeutet nicht, dass die Oberfläche der BST-Schicht ausschließlich aus Ba und O besteht. Ba, Sr und Ti wurden alle mit niederenergetischer Ionenstreu-spektroskopie (engl. low energy ion scattering spectroscopy, Abk. LEISS) auf der Oberfläche gefunden, was deutlich zeigt, dass die obersten Monolagen alle Elemente enthalten [134].

5. Grenzflächeneigenschaften

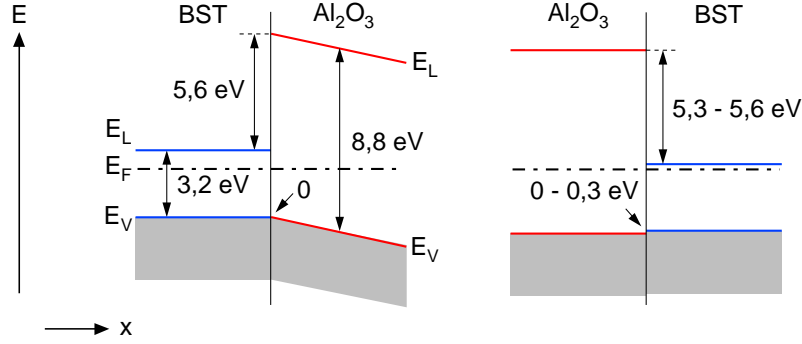


Abbildung 5.5.: Schematische Banddiagramme der BST/Al₂O₃- (links) und Al₂O₃/BST-Grenzflächen (rechts). Der Verlauf des Energiebands wurde vom letzten Depositionsschritt abgeleitet.

bandmaxima für die umgekehrte Grenzflächenausbildung zwischen 0 eV – wenn das VBM des BST von O 1s abgeleitet ist – und 0,3 eV – bestimmt aus den Ba 3d-, Ba 4d- und Ti 2p-Emissionen, wobei das aus dem Sr 3d abgeleitete VBM dazwischen erscheint. Eine genaue Betrachtung der Valenzbandspektren zeigt eine gute Übereinstimmung der Verschiebung von Valenzbandmaximum und Bindungsenergie der O 1s-Emission bei einer BST-Bedeckung größer als 45 Å, ab der das Valenzband beginnt die typische Form des BST zu zeigen. Dies weist darauf hin, dass die O 1s die am besten passende Rumpfniveau-Emission für die Bestimmung des BST-Valenzbandmaximums bei $d_{\text{BST}} \geq 45$ Å wäre, womit sich eine Valenzbanddiskontinuität von 0 eV ergibt.

Die Energiebandanpassungen aus beiden Experimenten sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Die beiden Grenzflächen zeigen eine geringfügige Barrierenhöhe am Valenzband, was als ein plausibles Ergebnis betrachtet werden kann, da das Valenzband beider Materialien von O 2p-Orbitalen abgeleitet ist. Demzufolge ist eine große Diskontinuität am Leitungsband ($\Delta E_{\text{LBM}} > 5$ eV), unter Berücksichtigung der fundamentalen Bandlücken von BST ($E_g = 3,2$ eV [186]) und Al₂O₃ ($E_g = 8,8$ eV [67]), zu erwarten. Eine Berechnung der Valenzbanddiskontinuität zwischen BaTiO₃ und Al₂O₃, die auf induzierten Grenzflächenzuständen und Ladungsneutralitätsniveaus basiert, zeigt eine beträchtliche Abweichung von den hier bestimmten Größen – die Differenz ΔE_{LBM} am Leitungsband beträgt 2,9 eV und ΔE_{VBM} am Valenzband beträgt 2,6 eV [67]. Diese Abweichung zeigt, dass die theoretische Abschätzung der Bandanpassung an der Grenzfläche der Oxide auf der Basis der Ladungsneutralitätsniveaus nicht zutreffend ist.

5.2. Grenzflächen zwischen (Ba,Sr)TiO₃ und ITO

Zur Untersuchung der BST/ITO-Grenzflächen wurden zwei Substrate präpariert – ein mit 0,05 wt% Niob dotierter SrTiO₃ (100)-Einkristall (Abk. STO:Nb) und eine auf Quarzglas abgeschiedene ITO-Schicht mit einer Schichtdicke von 100 nm.

SrTiO₃ ist isostrukturell zu (Ba,Sr)TiO₃ und ähnelt dem BST in seinen chemischen und elektronischen Eigenschaften. Die STO-Einkristalle bieten als Substrat eine sehr geringe Rauigkeit und eine gut definierte Oberfläche an. Durch die Dotierung mit Nb weisen sie eine elektrische Leitfähigkeit in der Größenordnung von 1 S/cm auf [187]. Mittels niederenergetischer Ionenstreu-spektroskopie wurde an derart präparierten STO-Einkristallen eine Mischterminierung (SrO + TiO₂) der Oberfläche nachgewiesen, wie sie auch bei polykristallinen BST-Schichten beobachtet wurde [134]. Die Photoemissionsuntersuchungen von STO/Pt- und BST/Pt-Grenzflächen ergaben eine ähnliche Grenzflächenausbildung und Schottky-Barriere [90], welche auf eine sehr ähnliche elektronische Grenzflächeneigenschaft der beiden Materialien hinweist.

Für das umgekehrte Grenzflächenexperiment wurde eine mit 10 wt% SnO₂ dotierte In₂O₃-Schicht bei 400 °C mit 100% Ar als Prozessgas in einer separaten Depositionskammer abgeschieden. Je nach Sauerstoffanteil des Prozessgases variiert die elektrische Leitfähigkeit der ITO-Schicht zwischen 10 und 10⁴ S/cm [138, 173]. Die ITO-Schichten der oben genannten Bedingungen zeigen eine Leitfähigkeit von etwa 5·10³ S/cm.

Um die Absorbate an der Oberfläche der *ex situ* hergestellten Substrate zu entfernen, wurden der STO-Einkristall sowie die ITO-Substratschicht nach Einschleusen in das integrierte System, vor dem Grenzflächenexperiment bei 500 °C in Sauerstoff für zirka 60 min geheizt. Anschließend wurden ITO bzw. BST unter den in Tabelle 4.1 angegebenen Bedingungen schrittweise auf das Substrat abgeschieden und die entsprechenden XP-Spektren wurden nach der Abkühlung der Proben auf nahezu Raumtemperatur aufgenommen.

5.2.1. ITO auf STO:Nb

Die Übersichtsspektren des geheizten STO-Einkristalls und der darauf abgeschiedenen ITO-Schicht sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Die Oberfläche des STO-Substrats zeigt ausschließlich Emissionen von STO. Nach der Grenzflächenausbildung sind nur Emissionen von ITO zu erkennen. Die Übersichtsspektren weisen auf eine kontaminationsfreie Oberfläche des STO-Substrats sowie eine vollständige Abschwächung der Substratmissionen durch die ITO-Bedeckung hin.

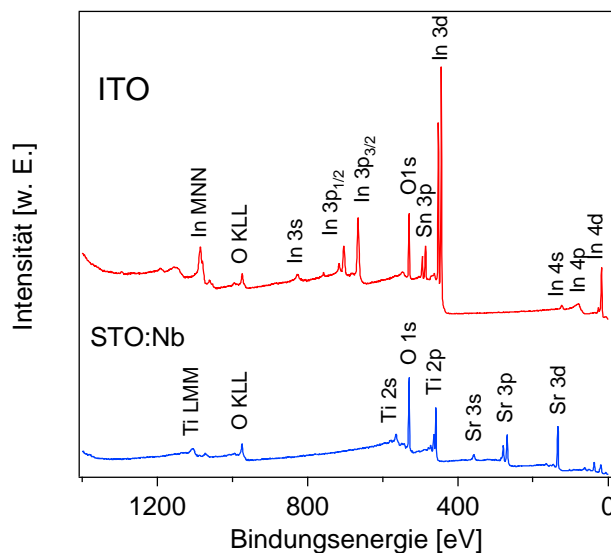


Abbildung 5.6.: Übersichtsspektren des geheizten STO:Nb-Einkristalls vor dem Grenzflächenexperiment und der darauf abgeschiedenen ITO-Schicht (10 wt% SnO_2) nach vollständiger Abschwächung der Substratmissionen.

In Abbildung 5.7 sind die mit hoher Auflösung gemessenen XP-Spektren der Sr 3d- und Ti 2p-Emission des STO-Substrats sowie der In 3d_{5/2}-Emission der ITO-Schicht im Verlauf der schrittweisen Deposition von ITO dargestellt. Zudem sind auch die Valenzbandspektren des unbeschichteten STO-Substrats und der ITO-Schicht nach dem letzten Depositionsschritt gezeigt. Vor und nach der Grenzflächenausbildung zeigen sowohl die Rumpfniveau-Emissionen als auch die Valenzbandspektren die entsprechend typischen Linienformen und Intensitätsverhältnisse, und stellen eine reine Oberfläche des jeweiligen Materials dar.

Die Spektren dazwischen weisen eine Überlagerung der Emissionen von beiden Materialien auf. Mit zunehmender Schichtdicke des ITO zeigt die Intensität der Substratmissionen eine exponentielle Abschwächung, welche auf eine scharfe Grenzflächenausbildung mit einem lagenweisen Wachstum des ITO hinweist. Bei den

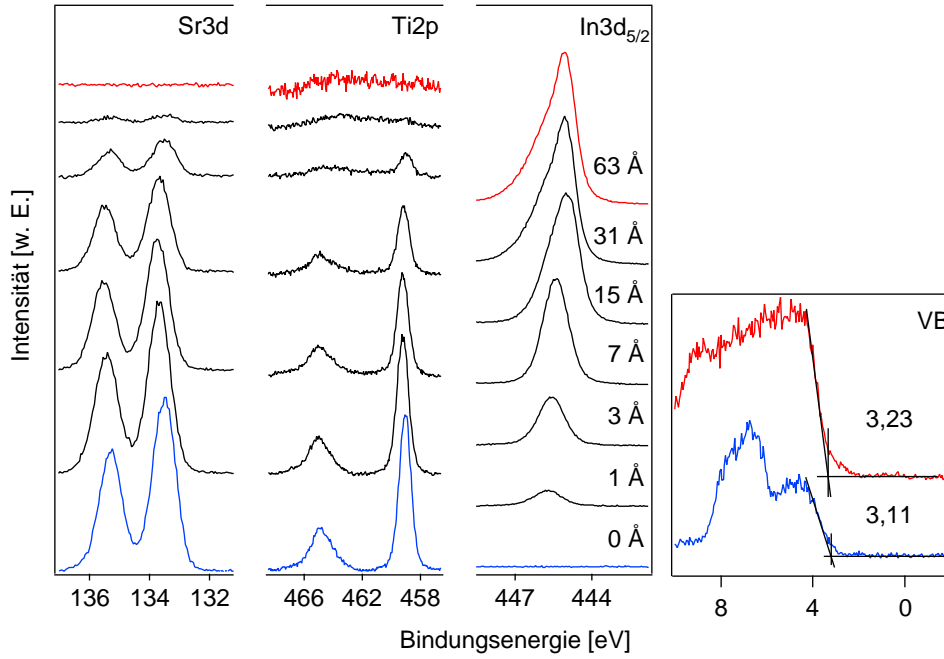


Abbildung 5.7.: Mit hoher Auflösung gemessene Spektren der Sr- und Ti-Emission des STO:Nb-Substrats sowie der In-Emission des abgeschiedenen ITO während der schrittweisen Ausbildung der STO/ITO-Grenzfläche (links). Valenzbandspektrum vor und nach Grenzflächenbildung (rechts). Alle Spektren wurden mit monochromatischer Al-K α -Strahlung angeregt. Die angegebenen Schichtdicken von ITO sind durch die Messung der Schichtdicke mit einem Profilometer berechnet.

5. Grenzflächeneigenschaften

Sr 3d- und Ti 2p-Emissionen ist eine Dublettstruktur mit schmaler Linienform zu erkennen. Eine chemische Reaktion während der Grenzflächenausbildung kann durch die gleichbleibende Linienform der beiden Substratemissionen ausgeschlossen werden. Die In 3d_{5/2}-Emission zeigt, zusammen mit der ansteigenden Intensität, eine zunehmende Asymmetrie der Linienform, insbesondere bei $d_{\text{ITO}} \geq 31 \text{ \AA}$. Die Asymmetrie zu hohen Bindungsenergien kann einer Anregung von Plasmonen durch die hohe Konzentration freier Ladungsträger im ITO zugeordnet werden [173, 188]. Der Abstand des Valenzbandmaximums zum Fermi-niveau des unbeschichteten STO-Substrats beträgt 3,11 eV. Unter Annahme einer Bandlücke von 3,2 eV, liegt das Fermi-niveau an der Oberfläche daher nah am Leitungsband, wie für die Nb-dotierten STO-Einkristalle zu erwarten. Nach vollständiger Abschwächung der Substratemissionen wird für ITO ein VBM von 3,23 eV ermittelt, was bei einer Bandlücke von etwa 2,8 eV eine hohe Entartung der ITO-Schicht bestätigt [189, 190].

5.2.2. BST auf ITO

Zur Grenzflächenausbildung der umgekehrten Reihenfolge wurde BST auf der ITO-Substratschicht unter den Bedingungen – $T_{\text{sub}} = 650 \text{ °C}$, $p = 4 \text{ Pa}$, $x_{\text{O}_2} = 2 \%$ und $d_{\text{ST}} = 8,0 \text{ cm}$ – schrittweise abgeschieden. Die XP-Spektren der In 3d_{5/2}-Substratemission des ITO sowie der Ba 3d_{5/2}-, Sr 3d und Ti 2p-Emission des BST sind in Abbildung 5.8 (links) präsentiert.

Die Asymmetrie der In 3d_{5/2}-Emissionslinien wird hierbei wieder beobachtet und durch das schrittweise Aufbringen von BST leicht geschwächt. Eine exponentielle Abschwächung der Intensität ist bei In 3d_{5/2} aufgrund der steigenden Bedeckung des BST zu erkennen. Die Sr 3d- sowie Ti 2p-Emissionen zeigen hingegen mit steigender Schichtdicke des BST wiederum eine zunehmende Intensität und gleichzeitig eine parallele Verschiebung der Bindungsenergie von etwa 0,9 eV. Während bei geringen Schichtdicken des BST nur die Ba-Oberflächenkomponente in den Ba 3d_{5/2}-Spektren zu sehen ist, tritt die Volumenkomponente mit niedriger Bindungsenergie ab einer BST-Bedeckung von 14 Å auf. Das Intensitätsverhältnis der Volumenkomponente zur Oberflächenkomponente steigt mit zunehmender BST-Schichtdicke, was in der Al₂O₃/BST-Grenzflächenausbildung auch beobachtet wurde (siehe Abbildung 5.3).

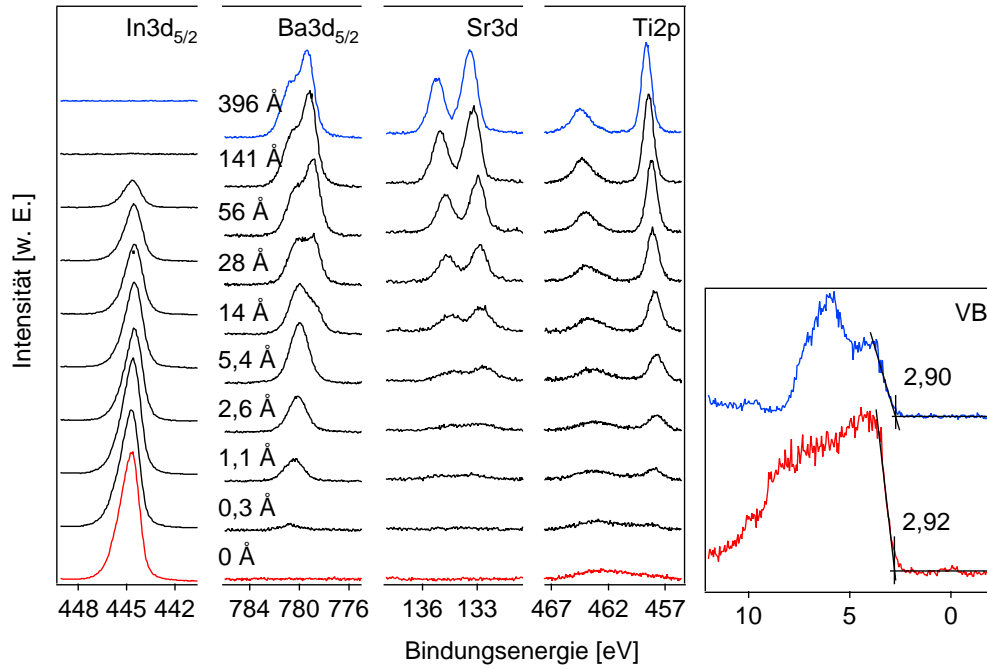


Abbildung 5.8.: Mit hoher Auflösung gemessene Spektren der In-Emission des ITO-Substrats sowie den Emissionen des abgeschiedenen BST während der schrittweisen Ausbildung der ITO/BST-Grenzfläche (links), und das Valenzbandspektrum vor und nach Grenzflächenbildung (rechts). Alle Spektren wurden mit monochromatischer Al-K α -Strahlung angeregt. Die angegebenen Schichtdicken von BST sind aus der Ellipsometriemessung der dicken BST-Schicht sowie der jeweiligen Depositionszeiten berechnet.

5. Grenzflächeneigenschaften

In Abbildung 5.8 (rechts) sind die Valenzbandspektren vor und nach der Grenzflächenbildung gezeigt, wobei die typischen Linienformen der Valenzbandemission des ITO bzw. BST zu erkennen sind. Die Abstände des VBM zum Fermi-niveau für ITO und BST betragen 2,92 eV bzw. 2,90 eV. Die Bindungsenergie des VBM von ITO ist vergleichsweise niedrig. Dies ist dadurch zu erklären, dass die ITO-Schicht während des zur Substratreinigung durchgeführten Heizvorgangs in O_2 oxidiert wurde, was zu einer verstärkten Kompensation der Sn-Dotieratome führt. Dadurch wird die Konzentration der freien Elektronen im Leitungsband verringert und das Fermi-niveau schiebt näher ans Leitungsbandmaximum [191].

5.2.3. Energiebandanpassung von BST/ITO-Grenzflächen

Die Entwicklung der Bindungsenergien verschiedener Rumpfniveaus im Verlauf der schrittweisen Deposition von ITO auf STO:Nb bzw. BST auf ITO ist in Abbildung 5.9 gezeigt. Hierbei sind die Abstände zwischen den Rumpfniveau-Emissionen und Valenzbandmaxima von den Bindungsenergien abgezogen. Die gestrichelten Linien in den Abbildungen dienen als Leitlinien zur Veranschaulichung der Valenzbanddifferenz.

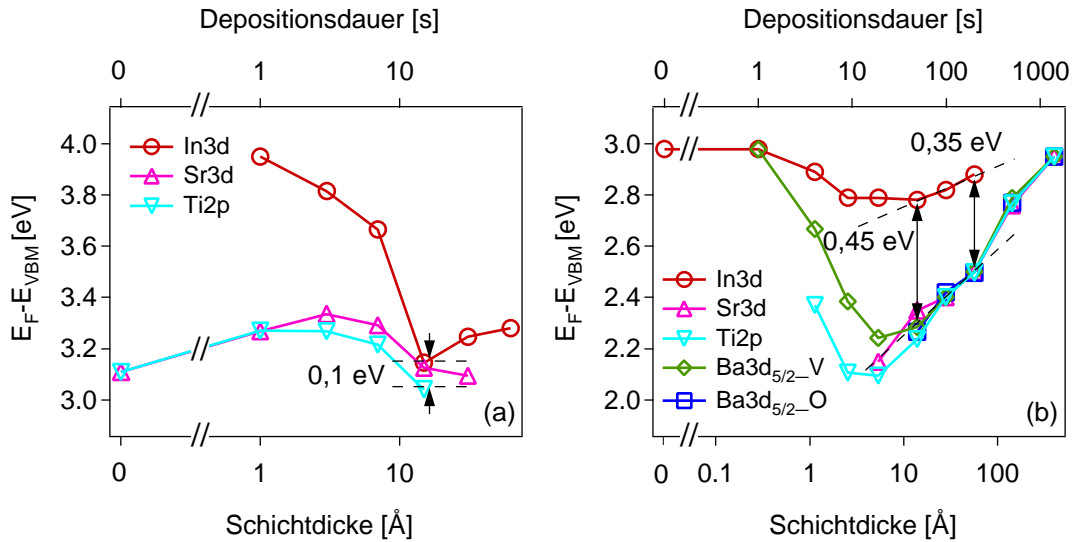


Abbildung 5.9.: Aus den Verläufen der Bindungsenergien der Rumpfniveau-Emissionen bestimmter Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum ($E_F - E_{VBM}$) mit zunehmender Schichtdicke für ITO abgeschieden auf STO:Nb (a) und BST abgeschieden auf ITO (b).

5.2. Grenzflächen zwischen $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ und ITO

Bei der STO/ITO-Grenzflächenausbildung ist eine parallele Verschiebung der Sr 3d- und Ti 2p-Emission in Abbildung 5.9 (a) zu erkennen, während der Verlauf von In 3d bei geringer ITO-Schichtdicke einen hohen Abstand $E_F - E_{\text{VBM}}$ aufweist und sich bei $d > 10 \text{ \AA}$ zu den Verläufen der Substratmissionen führen lässt. Da die Grenzflächenausbildung erst bei einer gewissen Schichtdicke des ITO abgeschlossen ist, ist es sinnvoll eine Valenzbanddifferenz zwischen STO und ITO von etwa 0,1 eV bei einer ITO-Schichtdicke von 15 \AA zu bestimmen.

In Abbildung 5.9 (b) sind die Verschiebungen der Bindungsenergien während der Ausbildung der ITO/BST-Grenzfläche dargestellt. Bei einer BST-Schichtdicke kleiner als 7 \AA weist die Ba-Oberflächenkomponente eine Abweichung von zirka 0,3 eV von Ti 2p-Emission auf. Mit zunehmender Schichtdicke des BST nimmt diese Abweichung ab und bei $d_{\text{BST}} = 14 \text{ \AA}$, wo die Ba-Volumenkomponente auftritt, überlappen die Verläufe der Oberflächen- und Volumenkomponente sowie der Sr 3d- und Ti 2p-Emission. Ein ähnliches Verhalten wurde bei der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BST}$ -Grenzflächenausbildung auch beobachtet (siehe Abbildung 5.4). Nun kann das Auftreten der Ba-Volumenkomponente als ein Zeichen für die abgeschlossene Ausbildung der elektronischen Struktur des BST gewertet werden. Demzufolge zeigen die BST-Emissionen einen ansteigenden Verlauf, der sich dem Verlauf der In 3d-Emission bei einer BST-Schichtdicke ab 14 \AA annähert. Die Valenzbanddifferenz beträgt 0,45 eV bei $d_{\text{BST}} = 14 \text{ \AA}$, ab der die Ba-Volumenkomponente auftritt und die Verläufe der BST-Emissionen beginnen zu überlappen, bzw. 0,35 eV bei $d_{\text{BST}} = 56 \text{ \AA}$, bei der die letzte In 3d-Emission detektierbar war, bevor die Substratmission vollständig abgeschwächt wird. Mit zunehmender BST-Schichtdicke steigen die Bindungsenergien der BST-Emissionen weiter an, jedoch steht keine Referenz der In 3d-Emission mehr zur Verfügung. Aufgrund der Tendenz der Verschiebung der Bindungsenergien ist es eher plausibel, auf einen Abstand von 0,35 eV zwischen den Valenzbandmaxima des ITO und des BST zu schließen.

Die Banddiagramme der STO/ITO- bzw. ITO/BST-Grenzflächen sind schematisch in Abbildung 5.10 gezeigt. Unter Berücksichtigung einer Bandlücke von ITO ($E_g = 2,8 \text{ eV}$ [189, 190]), in Verbindung mit den aus den Grenzflächenexperimenten bestimmten Valenzbanddifferenzen, beträgt die Barrierenhöhe am Leitungsband 0,07 eV für STO/ITO-Grenzfläche bzw. 0,63 eV für ITO/BST-Grenzfläche. Die Barrierenhöhe entspricht dem Abstand des Fermi-niveaus zum Leitungsband des BST an der Grenzfläche.

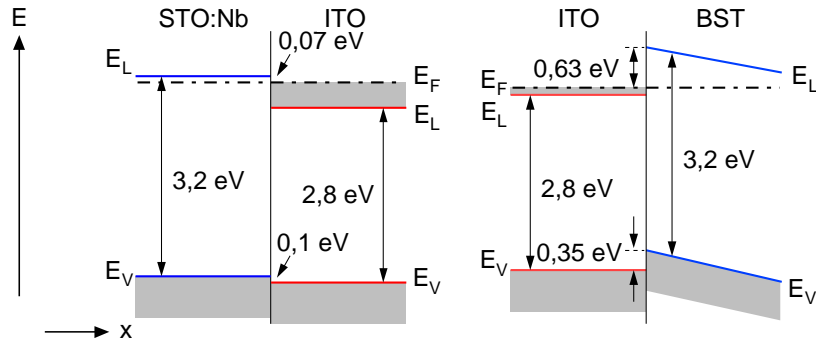


Abbildung 5.10.: Schematische Banddiagramme der STO/ITO- (links) und ITO/BST-Grenzfläche (rechts). Der Verlauf des Energiebands wurde vom letzten Depositionsschritt abgeleitet.

5.3. Zusammenfassung der Grenzflächenuntersuchungen

In diesem Kapitel wurde die Analyse der Grenzflächen zwischen (Ba,Sr)TiO₃ und Al₂O₃-Barrierschichten bzw. ITO-Elektrodenschichten mittels *in situ* Photoelektronenspektroskopie beschrieben. Die Untersuchungen weisen auf die Ausbildung scharfer Grenzflächen hin. Es werden keine chemische Reaktionen beobachtet.

Mit der Al₂O₃-Schicht wird eine hohe Barrierenhöhe an der Elektrode/Dielektrikum-Grenzfläche erzielt, die die Injektion der Elektronen wesentlich behindern kann. Demgegenüber sollte ITO als Elektrodenmaterial eine kleine Barrierenhöhe zum BST bilden, die im Gegensatz die Injektion der Elektronen begünstigt.

Aufgrund der umgekehrten Depositionsreihenfolgen und der unterschiedlichen Bedingungen, bei denen die Grenzflächen gebildet wurden, weisen die beiden Grenzflächen zwischen BST und Al₂O₃ hinsichtlich der Lage des Fermi-niveaus kein identisches Verhalten auf. Allerdings, wird bei beiden Grenzflächen eine sehr kleine Valenzbanddifferenz festgestellt, die einer Leitungsbanddiskontinuität von $\Delta E_{\text{LBM}} \geq 5 \text{ eV}$ entspricht.

Bei den Untersuchungen der STO:Nb/ITO- bzw. ITO/BST-Grenzflächen zeigen die Barrierenhöhen eine deutliche Abhängigkeit von der Depositionsreihenfolge. Für ITO mit hoher Konzentration an freien Elektronen ergab sich nach Aufbringen auf das STO-Substrat eine Barrierenhöhe $\Phi_{\text{B,n}} \leq 0,1 \text{ eV}$, welche auf einen ohmschen Kontakt mit unbehinderter Ladungsträgerinjektion hindeutet. Im Vergleich dazu,

5.3. Zusammenfassung der Grenzflächenuntersuchungen

wurde beim umgekehrten Experiment eine Barrierenhöhe $\Phi_{B,n} \geq 0,6 \text{ eV}$ ermittelt. Der Unterschied ist auf zwei Effekte – eine größere Valenzbanddifferenz ΔE_{VBM} und einen kleineren Abstand $E_F - E_{\text{VBM}}$ zwischen VBM und Fermi-niveau, der durch die Oxidation der ITO-Substratschicht während des Heizen in Sauerstoff verursacht wurde – zurückzuführen. Dies bedeutet auch, dass die Lage des Fermi-niveaus (d. h. der Anzahl nicht kompensierter Sn-Donatoren) mit dem Oxidationszustand der ITO-Schicht variiert, wodurch die Barrierenhöhe an der ITO/BST-Grenzfläche modifiziert werden kann.

Neben den oben präsentierten Untersuchungen wurde zusätzlich ein Grenzflächenexperiment für ITO abgeschieden auf $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ durchgeführt, dessen Ergebnis in dieser Arbeit nicht gezeigt ist [192]. Hierbei wurde eine vergleichbare Bandanpassung und Barrierenhöhe wie beim STO:Nb/ITO-Grenzflächenexperiment festgestellt.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente und dadurch unmittelbar ermittelte Barrierenhöhen tragen zum Verständnis der elektrischen Eigenschaften von BST-Bauteilen bei. In Verbindung mit den elektrischen und dielektrischen Charakterisierungen, die in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden, wird die Korrelation zwischen Grenzflächeneigenschaften und Bauteileigenschaften diskutiert.

6. Elektrische Eigenschaften

In diesem Kapitel wird auf den Einfluss des Elektrodenmaterials, thermischer Behandlung und von Zwischenschichten sowie der Depositionsreihenfolge auf die elektrischen Eigenschaften der BST-Dünnschichten eingegangen. Es wurde das Strom-Spannungs-Verhalten in Abhängigkeit des Auslagerns mit Platin-Elektroden, nach Einführung einer Al_2O_3 -Zwischenschicht und mit Indiumzinnoxid-Elektroden in Abhängigkeit der Depositionsreihenfolge untersucht. Die gemessenen Ströme werden unter Betrachtung verschiedener Transportmechanismen diskutiert. Hierbei findet der Zusammenhang der elektrischen Eigenschaften mit den in Kapitel 5 vorgestellten Grenzflächeneigenschaften besondere Beachtung.

6.1. BST-Kondensator mit Pt-Elektrode

Die Kondensatoren mit der Pt/BST/Pt-Struktur besitzen im Grunde zwei Schottky-Barrieren, die entgegengesetzt in Reihe geschaltet sind. Wenn eine Spannung am Kondensator angelegt ist, ist ein Kontakt unter Sperrspannung und der andere unter Durchlassspannung. Der Leckstrom wird überwiegend durch die Schottky-Barriere, die unter Sperrspannung steht, limitiert. Eine kleine Barrierenhöhe führt normalerweise zu einem höheren Leckstrom. Die Kontaktausbildung der BST/Pt-Grenzfläche wurde bereits von Schafranek et al. mit Photoemission charakterisiert [90]. Es wurde gezeigt, dass die Grenzfläche unter oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen eine unterschiedliche Barrierenhöhe aufweist. Abbildung 6.1 zeigt die Energiebanddiagramme der Pt/BST/Pt-Schichtstruktur. Eine Barrierenhöhe von $1,0 \pm 0,1$ eV wurde für die Abscheidung von BST auf Pt bestimmt. Aufgrund der Defektausbildung während der Metall-Deposition wurde eine kleinere Barrierenhöhe von $0,5 \pm 0,1$ eV für die Abscheidung von Pt auf BST gemessen. Die Barrierenhöhe am oberen BST/Pt-Kontakt kann allerdings durch Auslagern in Sauerstoff wesentlich erhöht werden. Nach dem Auslagern sollte das Energiebanddiagramm des Kondensators einen symmetrischen Verlauf aufweisen.

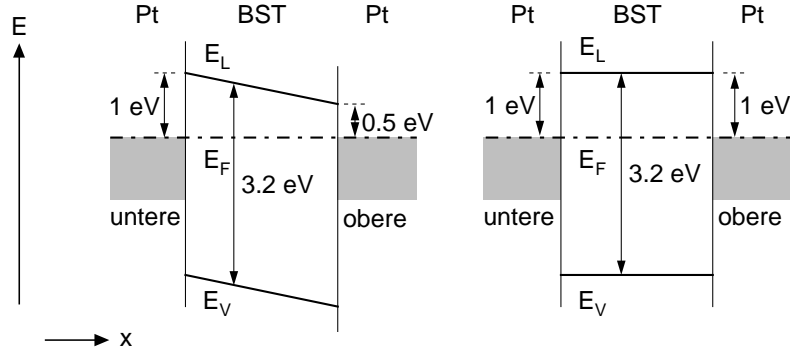


Abbildung 6.1.: Energiebanddiagramm einer Pt/BST/Pt-Schichtstruktur vor (links) und nach (rechts) Auslagern in Sauerstoff. Die Barrierenhöhen wurden durch Grenzflächenexperimente mittels Photoelektronenspektroskopie bestimmt [90].

6.1.1. Auslagern in Sauerstoff

Abbildung 6.2 (a) zeigt die IV -Messungen von einer Pt/BST/Pt-Struktur vor und nach Auslagern in Sauerstoff. Die Schichtdicke des BST beträgt zirka 260 nm. Zum Auslagern wurde die Probe in der Vakuumkammer auf 500 °C in Sauerstoff mit einem Druck von 0,5 Pa für 60 min geheizt. Die Kennlinie der ungeheizten Probe weist eine typische Asymmetrie auf. Die Stromdichte unter negativer Spannung ist deutlich höher als unter positiver Spannung, was auf eine kleine Barrierenhöhe beim oberen Kontakt hinweist. Nach dem Heizvorgang zeigt die Kennlinie ein deutlich symmetrischeres Verhalten zwischen positiver und negativer Spannung. Im Vergleich zu der ungeheizten Probe, nimmt die Stromdichte unter $\mathcal{E} = -0,4 \text{ MV/cm}$ nach dem Heizvorgang um fast zwei Größenordnungen ab, während unter $\mathcal{E} = 0,4 \text{ MV/cm}$ nur eine leichte Erhöhung der Stromdichte zu sehen ist.

Gemäß der Grenzflächenexperimente soll die Pt/BST/Pt-Struktur nach dem Auslagern in Sauerstoff ein symmetrisches Energiebanddiagramm mit einer Barrierenhöhe jeweils von $1,0 \pm 0,1 \text{ eV}$ aufweisen [90]. Trotz einer Abnahme ist der vom oberen Kontakt limitierte Leckstrom immer noch größer als der, der vom unteren Kontakt limitiert ist. Außerdem ist eine leichte Erhöhung des Leckstroms im positiven Spannungsbereich nach dem Auslagern zu sehen, was auf eine reduzierte Barrierenhöhe am unteren Kontakt hinweist. Der Grund dafür ist der Unterschied in den Schichtdicken des Schichtstapels während des Auslagerns. Im Grenzflächenexperiment handelt es sich um eine Deckschicht von nur einigen Nanometern, da-

mit die Emissionen der Substratschicht noch mit Photoemission gemessen werden können (siehe Kapitel 5). Im Gegensatz dazu, beträgt die Schichtdicke der oberen Pt-Elektrode bei der elektrischen Charakterisierung etwa 150 nm. Aufgrund der Diffusionsbarriere für Sauerstoff wird das Auslagern viel langsamer und demzufolge ist die Veränderung der Barrierenhöhe geringer als beim Grenzflächenexperiment. Dieser Effekt ist noch stärker für die untere Grenzfläche, da sie von einer geschlossenen BST-Schicht mit einer Schichtdicke von 260 nm und einer Fläche von 1 cm^2 abgedeckt ist. Im Vergleich zu den oberen Elektroden, die einen Durchmesser von $200 \mu\text{m}$ haben, ist die Hinderung für den Sauerstoff diese Grenzfläche zu erreichen viel größer. Deswegen könnte die untere Grenzfläche während des Heizvorgangs aufgrund der Sauerstoff-Defizienz im Vergleich zur Schichtherstellung, anstatt oxidiert, leicht reduziert werden. Dadurch ist eine kleine Verringerung der Barrierenhöhe zu erwarten. Im Grunde hat aber das symmetrischere IV -Verhalten nach dem Auslagern positive Auswirkungen für den Pt/BST/Pt-Kondensator, denn die gesamte Eigenschaft des Bauteils hängt von beiden Kontakten ab.

6.1.2. Negativ differentieller Widerstand

In Abbildung 6.2 (b) sind die JV -Daten von Abbildung 6.2 (a) in einer sogenannten Schottky-Darstellung, d. h. $\log J$ vs. $V^{1/2}$, aufgetragen. Wenn der Transportmechanismus überwiegend von Schottky-thermionischer-Emission begrenzt ist, sollte die JV -Kennlinie gemäß Gleichung 2.21 und Gleichung 2.25 in dieser Darstellung ein lineares Verhalten aufweisen. Mit Ausnahme der ungeheizten Probe unter negativer Spannung, weichen die Kennlinien bei kleinen Spannungen alle von der Linearität ab. Der Strom der ungeheizten Probe unter positiver Spannung weist einen negativ differentiellen Widerstand (NDW) auf (d. h. der Strom nimmt mit steigender Spannung ab), wobei zwei Wendepunkte in der Nähe von $V = 4 \text{ V}$ zu erkennen sind. Ein derartiges Verhalten wurde wiederholt an verschiedenen Proben beobachtet und von anderen berichtet [193, 194, 194–196], so dass ein Messartefakt ausgeschlossen wird. In [197] schlug Waser einen 4-Regime-Mechanismus vor, um das Sättigungsverhalten zu erklären. In dem ohmschen Regime wird bei sehr kleinen elektrischen Feldstärken das Gleichgewicht der thermischen Ströme in beiden Richtungen über die Grenzfläche (d. h. die Vorwärts- und Rückwärts-Ströme) nur geringfügig durch das äußere Feld gestört. Für Spannungen vergleichbar mit q/kT nähert der Rückwärts-Strom Null. Der spannungsunabhängige Vorwärts-Strom führt dann zu

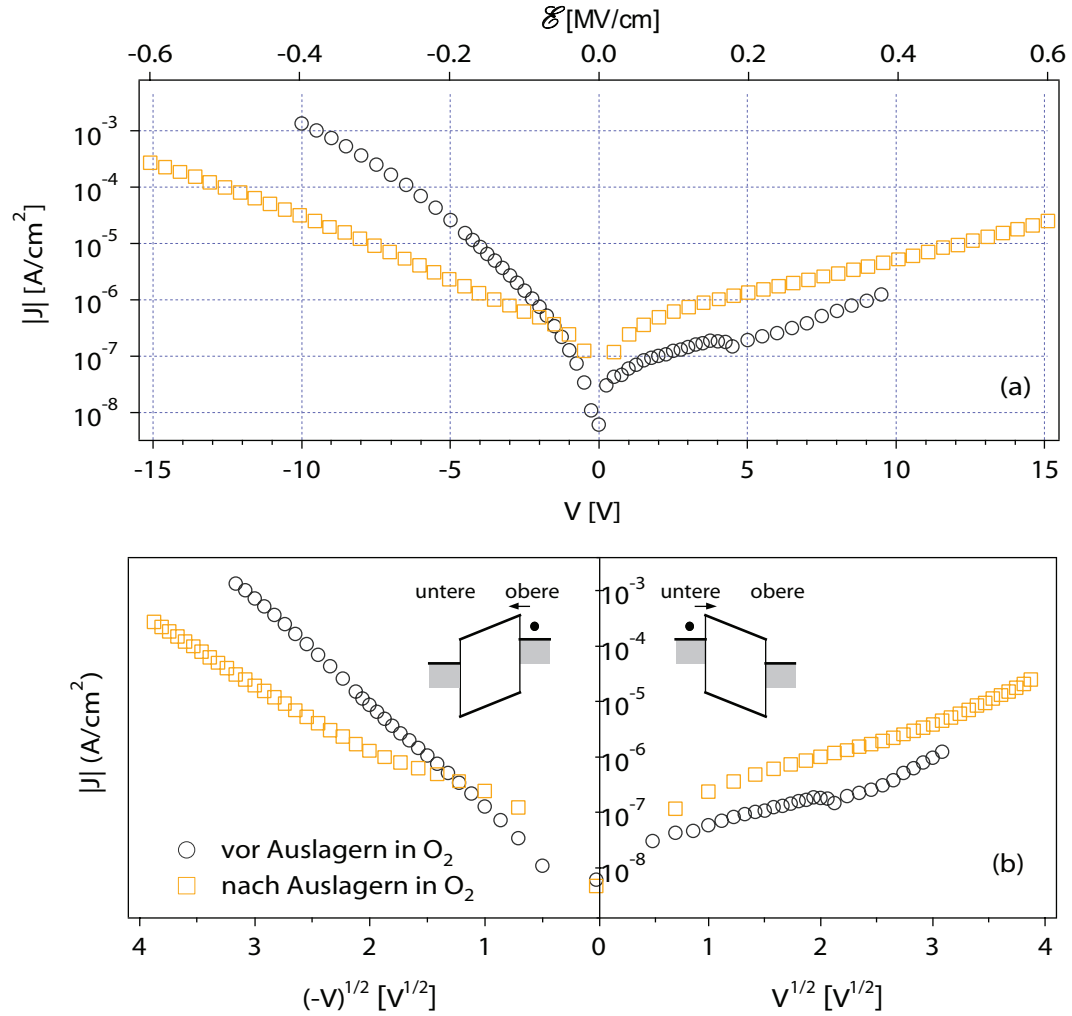


Abbildung 6.2.: J - V -Kennlinien der Pt/BST/Pt-Schichtstruktur vor und nach Auslagern in Sauerstoff in einer $\log J$ - V -(a) und $\log J$ - $V^{1/2}$ -Darstellung (b). Die Stromdichten werden mit gemessenen Strömen durch die Fläche der Pt-Elektrode berechnet. Die Polarität der Spannung ist der Spannungsunterschied der oberen Elektrode in Bezug auf die untere Elektrode (die elektrischen Charakterisierungen in diesem Kapitel wurden durchweg in dieser Weise durchgeführt). Die eingeführten Banddiagramme zeigen die Richtung der Ladungsträgerinjektion unter positiver bzw. negativer Spannung.

einer Sättigung, was in den $\log J$ - V -Kennlinien als Plateau erscheint. Für mittlere und hohe Spannungen, beginnt die Verringerung der Barrierenhöhe aufgrund des im Abschnitt 2.5.1 beschriebenen Schottky-Effekts und der Strom nimmt wieder zu. Bei noch höheren Feldstärken, findet das Fowler-Nordheim-Tunneln neben dem Schottky-Effekt statt, und ein Übergangsregime, basierend auf dem allgemeinen Injektionsgesetz von Murphy und Good, sollte dann verwendet werden [198, 199].

Mit diesem Modell kann jedoch das Verhalten des negativ differentiellen Widerstands nicht erklärt werden. Das NDW-Verhalten tritt oft in ferroelektrischen Dünnschichten auf, wie z. B. in $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ [194, 195], $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ [194, 196] und $(\text{Sr,Bi})\text{TaO}_3$ [193]. Dieses Verhalten wurde auf einen fülle-füllenden Prozess zurückgeführt [196]. Die Elektronen werden unter angelegter Spannung von Pt-Elektroden in die BST-Schicht injiziert. Einige davon werden an den Fallen eingefangen, die typischerweise durch Sauerstoffleerstellen in BST erzeugt werden. Die gefangenen Elektronen bilden eine negative Raumladung an der Grenzfläche und verringern demzufolge die effektive elektrische Feldstärke. Daraus resultiert ein Plateau oder sogar ein abnehmender Strom. Mit zunehmender Spannung werden die gefangenen Elektronen genügend Energie haben, um sich wieder zu befreien. Danach nimmt der Strom wieder mit steigender Spannung gemäß dem Schottky-Modell zu.

Eine andere mögliche Ursache für die Abweichung der JV -Kennlinien bei kleinen Feldstärken könnte die relativ kurze Haltezeit pro Messpunkt sein, da die Leckströme des BST-Kondensators, im Besonderen bei sehr kleinen elektrischen Feldstärken, eine Überlagerung von dielektrischem Polarisationsstrom und intrinsischem Leckstrom sind [163]. Je größer die Kapazität des Kondensators ist, desto stärker ist der Polarisationsstrom. Die BST-Kondensatoren, die für IV -Messungen präpariert wurden, haben eine Schichtdicke von ≈ 260 nm und eine Kapazität im Bereich 300 bis 500 pF (siehe Kapitel 7). Der Beitrag des Polarisationsstroms sollte daher nicht dominierend sein. Außerdem sind Unterschiede der Linienform, auch bei kleinen Feldstärken, zwischen oberem und unterem Kontakt, sowie vor und nach dem Auslagern zu erkennen. Dies weist darauf hin, dass der gemessene Strom hauptsächlich durch den Leckstrom der Probe verursacht wird.

6.1.3. *JV*-Simulation mit Modifizierung der Grenzflächenschicht

Die Simulationen der *JV*-Kennlinien direkt nach Gleichung 2.28 führen zu unterschiedlichen Ergebnissen, wie in Abbildung 6.3 mit gestrichelten Linien gezeigt. Die Anpassung unter negativer Spannung (d. h. Strom durch Elektronen-Injektion am oberen Kontakt limitiert) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, während die Anpassung unter positiver Spannung (d. h. Strom durch Elektronen-Injektion am unteren Kontakt limitiert) eine erhebliche Abweichung von der Messung aufweist. Dies deutet darauf hin, dass die zwei BST/Pt-Grenzflächen ganz unterschiedliche Eigenschaften haben. Die Ausbildung der kleinen Barrierrhöhe bei der Abscheidung von Pt auf BST könnte auf extrinsische Grenzflächendefektzustände, die mit Sauerstoffleerstellen in Verbindung stehen, zurückgeführt werden [90]. Die Dicke solcher Grenzflächenschichten, in der sich die Defektzustände befinden, ist sehr gering ($5 - 10 \text{ \AA}$) [102, 200]. Im Gegensatz dazu soll die Grenzflächenschicht zwischen BST und unterer Pt-Elektrode dicker sein. Die Ursache für eine solche Grenzflächenschicht, die während der Abscheidung von BST auf Pt ausgebildet wurde, ist vielfältig. Unterschiedliche Gitterkonstanten [201, 202] und thermische Ausdehnungskoeffizienten [203, 204] erzeugen hohe Gitterspannungen an der Grenzfläche, die zu Gitterdefekten wie z. B. Versetzungen führen [205, 206]. Zudem könnte am Anfang der Abscheidung zum Beispiel geringere Korngröße aufgrund nicht ausreichender Oberflächendiffusion auftreten. Demzufolge bildet sich oft eine kristallographisch ungeordnete bzw. amorphe Grenzflächenschicht mit einer Schichtdicke von einigen Nanometern zwischen BST und Pt-Substratschicht [207–209].

Im Vergleich zum Volumen, besitzt solch eine Grenzflächenschicht, die oft als sogenannte *dead layer* bezeichnet wird, nicht nur eine hohe Konzentration von Defektzuständen, sondern auch eine sehr geringe relative Permittivität. Dies wird dadurch bestätigt, dass die gesamte Permittivität der BST-Dünnschicht mit abnehmenden Schichtdicken kleiner wird [40–42]. Die an Defektzuständen (wie z. B. Sauerstoffleerstellen) lokalisierten Ladungen erzeugen eine positive Raumladungszone, in der die effektive Dotierung viel höher als im Schichtvolumen ist. Außerdem ist der Potential-Abfall der gesamten angelegten Spannung aufgrund der kleinen Permittivität besonders groß in dieser dünnen Schicht. Durch die beide Effekte wird eine Feldüberhöhung in der Grenzflächenschicht und demzufolge eine viel stärkere

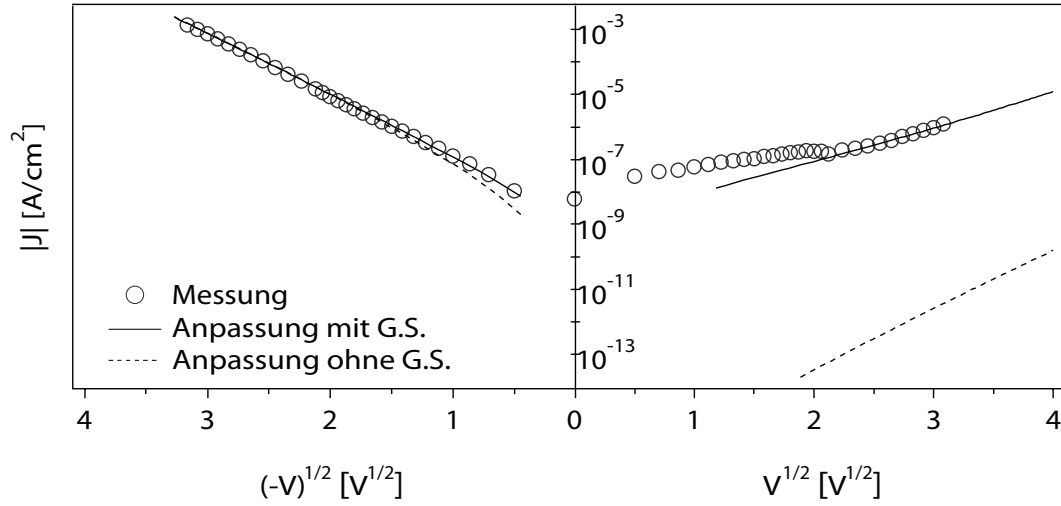


Abbildung 6.3.: JV -Simulationen nach dem Schottky-Modell unter Annahme einer vollständigen verarmten Schicht. Die Barrierenhöhe für die Simulation ohne Betrachtung der Grenzflächenschicht beträgt 0,5 eV für oberen BST/Pt-Kontakt bzw. 1,0 eV für unteren Pt/BST-Kontakt.

Verringerung der Barrierenhöhe an der Pt/BST-Grenzfläche verursacht [210], wie in Abbildung 6.4 dargestellt.

Um die JV -Kennlinien mit dem Schottky-Modell zu interpretieren, soll der zusätzliche Effekt eines *dead layers* neben Gleichung 2.28 betrachtet werden. Der zusätzliche Abfall des elektrischen Feldes in der Grenzflächenschicht ist gegeben durch

$$\Delta \mathcal{E}_G = \frac{q N_G x}{\varepsilon_G \varepsilon_0} \quad 0 \leq x \leq d, \quad (6.1)$$

wobei d , N_G und ε_G die Dicke, die Konzentration der Raumladungen und die relative Permittivität der Grenzflächenschicht sind.

Nach Ersetzen von Gleichung 6.1 in Gleichung 2.25 ergibt sich die Verringerung der Barrierenhöhe

$$\Delta \Phi = \sqrt{\frac{q}{4\pi \varepsilon' \varepsilon_0} |\mathcal{E} + \Delta \mathcal{E}_G|}, \quad (6.2)$$

$$\mathcal{E} = V/t.$$

Hierbei wird eine vollständige Verarmung für den Innenbereich der BST-Schicht verwendet, das heißt, das elektrische Feld in dem Bereich ist gleichmäßig über die gesamte Schichtdicke t verteilt [211].

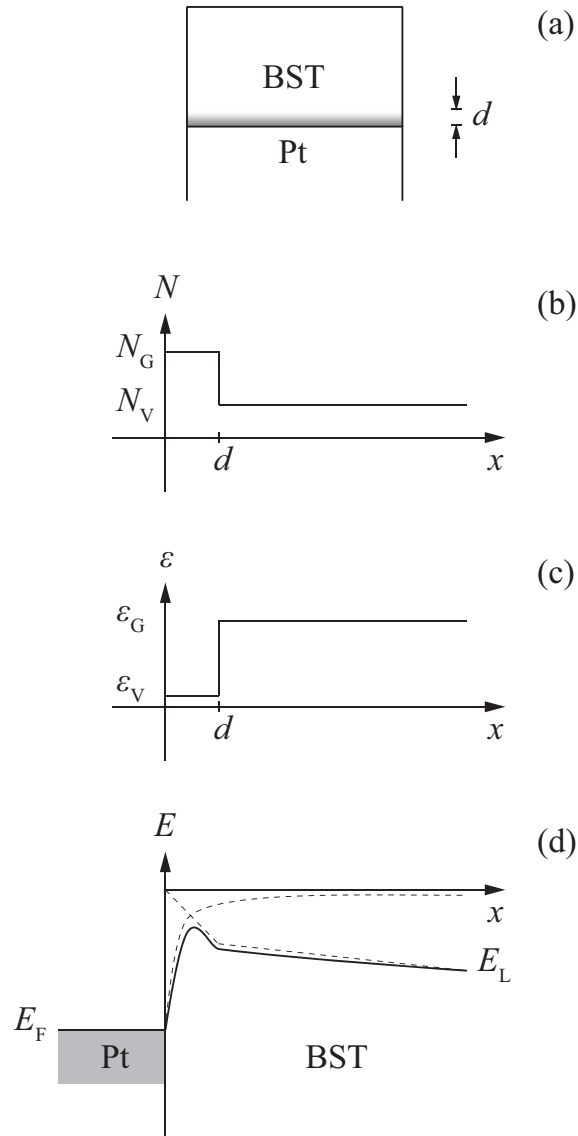


Abbildung 6.4.: Schematische Darstellung der Grenzflächenschicht an der unteren Pt/BST-Grenzfläche (a), der Ladungskonzentration (b), der Permittivität (c) und des Energiebanddiagramms (d) in der Grenzflächenschicht sowie im Volumen. Für das Schichtvolumen des BST ($x > d$) wird vollständige Verarmung angenommen [211]. Die gestrichelten Linien zeigen den Verlauf der potentiellen Energie des elektrischen Feldes und der Bildkraft.

Tabelle 6.1.: Parameter der Simulation des Leckstroms eines ungeheizten Pt/BST/Pt-Kondensators (Abbildung 6.3).

	BST/Pt (oben)	Pt/BST (unten)
$N_G [\text{cm}^{-3}]$	$5 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{19}$
$d [\text{nm}]$	0,5	7,0
ε_G	10	10
$N_D [\text{cm}^{-3}]$	$1 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{18}$
$\mu [\text{cm}^2/\text{Vs}]$	10^{-4}	10^{-4}
ε'	0,6	0,6
$\Phi_B [\text{eV}]$	$0,54 \pm 0,005$	$1,02 \pm 0,005$

Die JV -Kennlinien für ungeheizte Proben werden nach Gleichung 2.28 und 6.2 simuliert. Die Anpassungen sind in Abbildung 6.3 mit durchgezogener Linie gezeigt. Die angenommenen Parameter sowie die simulierten Barrierenhöhen sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Die Konzentration der Ladungen N_D im Schichtvolumen hängt mit Sauerstoffleerstellen zusammen und liegt in der Regel bei der Größenordnung von 10^{18} cm^{-3} [5]. Eine Elektronenmobilität von $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ wird angenommen. Für den oberen Kontakt haben die Parameter N_G und ε_G fast keinen Einfluss auf die Simulation, denn die Grenzflächenschicht hat eine geringe Dicke. Aufgrund der nahezu abrupten BST/Pt-Grenzfläche ist kein großer Unterschied zwischen den zwei Anpassungen zu erkennen, bis auf eine minimale Abweichung bei $V \leq 1 \text{ V}$. Für den unteren Kontakt ist der Unterschied dagegen eindeutig. Die Simulation ohne Betrachtung der Grenzflächenschicht ergibt einen viel kleineren Leckstrom als die Messung. Nach der Einführung einer Grenzflächenschicht mit geringer Permittivität ($\varepsilon_G = 10$) wird eine gute Anpassung erreicht, was darauf hindeutet, dass die Annahme des Vorhandenseins einer Grenzflächenschicht zwischen BST und unterer Pt-Elektrode plausibel ist. Durch diese Schicht weist die Grenzfläche eine stärkere Verringerung der Barrierenhöhe auf. Die aus den Simulationen extrahierten Barrierenhöhen sind $0,54 \pm 0,005 \text{ eV}$ für den oberen BST/Pt-Kontakt bzw. $1,02 \pm 0,005 \text{ eV}$ für den unteren Pt/BST-Kontakt und stimmen mit aus der Photoemission bestimmten Werten gut überein [90]. Die mikroskopische Ursache für die Ausbildung der Grenzflächenschicht ist jedoch noch unklar (siehe Abschnitt 2.3.1 für mögliche Ursachen des *dead layers*).

Die Permittivität ε' in Gleichung 6.2 sollte der optischen Dielektrizitätskonstante des BST (≈ 5) entsprechen [111, 199], da die Zeit für die Elektronen-Injektion von der Metall-Elektrode in die BST-Schicht, kürzer als die ionische Relaxationszeit ist ($\Delta t \approx 10^{-13}$ s). Das heißt, die Injektion ist so schnell, dass das Dielektrikum nicht polarisiert werden kann. Daher ist eine kleinere Permittivität im Vergleich zum statischen Wert zu erwarten [212]. Die Barrierenreduktion bei Einführung eines *dead layer* resultiert dagegen vorwiegend aus der Erhöhung des elektrischen Feldes, für die die statische Dielektrizitätskonstante maßgeblich ist. Ein Nachteil für die Interpretation ausschließlich mit dem Schottky-Modell ist, dass die erhaltene optische Dielektrizitätskonstante meistens zu klein ist [4, 117, 211, 213]. Wie beispielsweise in Tabelle 6.1 gezeigt, ergibt die Simulation eine beste Anpassung wenn $\varepsilon' < 1$ ist. Dieser Fehler kann durch eine Kombination von Schottky-thermionischer-Emission mit Fowler-Nordheim-Tunneln korrigiert werden. Bei sehr hohen elektrischen Feldstärken wird die Barriere an der Grenzfläche so dünn, dass die Elektronen in der Nähe des Fermi-niveaus die Barriere, außer zu überwinden, auch durchtunneln können. Mit dieser Annahme zeigten Shin et al. [214] und Baniecki et al. [212, 215] eine gute Interpretation von den Leckströmen des Pt/BST/Pt-Kondensators mit realistischen Werten für ε' ($\varepsilon' > 1$).

Eine weitere Ursache für die Erhöhung des Leckstroms am unteren Pt/BST-Kontakt könnte die Erhebungen des Pt-Substrats sein, wie in Abschnitt 4.2 gezeigt. Diese Erhebungen können ebenfalls zur Feldüberhöhung führen und verursachen eine Verringerung der Barrierenhöhe an der Grenzfläche.

6.2. BST-Kondensator mit Al_2O_3 -Zwischenschicht

6.2.1. Al_2O_3 als Barrierschicht

In Abschnitt 5.1 wurde gezeigt, dass Al_2O_3 eine große Barrierenhöhe für Elektronen an der Grenzfläche zwischen BST und Pt bildet, wodurch die Injektion der Elektronen verringert werden sollte. Um die Auswirkung der Al_2O_3 -Schicht auf die elektrischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden BST-Kondensatoren mit Al_2O_3 verschiedener Schichtdicken präpariert und mit *IV*-Messungen charakterisiert. Die Dicke der BST-Schichten betrug etwa 260 nm. Die erste Probe, deren Eigenschaften

im Abschnitt 6.1 schon diskutiert wurde, enthält keine Al_2O_3 -Schicht und bildet eine Referenz. Für die zweite und dritte Probe wurden 2,5 bzw. 10 nm Al_2O_3 auf BST abgeschieden und anschließend wurden Pt-Elektroden mit einem Durchmesser von $200\text{ }\mu\text{m}$ aufgebracht. Alle drei Proben sind unter gleichen Bedingungen charakterisiert. Die JV -Kennlinien sind in Abbildung 6.5 präsentiert.

Es sind einige Merkmale in Abbildung 6.5 (a) zu erkennen: (1) die Leckströme unter positiver Spannung zwischen allen drei Proben werden nicht durch die Einführung der Al_2O_3 -Schicht beeinflusst und sind nahezu gleich, was darauf hinweist, dass der Leckstrom wesentlich von der Grenzflächenschicht am unteren Pt/BST-Kontakt abhängt; (2) alle Proben zeigen ein Plateau des Stroms unter positiver Spannung, welches durch das Füllen von Fallenzustände in der Grenzflächenschicht verursacht werden könnte (siehe Diskussion in Abschnitt 6.1); (3) unter negativer Spannung nimmt der Leckstrom nach Einführung der Al_2O_3 -Schicht stark ab, im Besonderen für die Probe mit 10 nm Al_2O_3 , welche eine Abnahme des Stroms um drei Größenordnungen aufweist.

In Abbildung 6.5 (b) sind die Daten von Abbildung 6.5 (a) im negativen Spannungsbereich in einer $\log J$ - $\log V$ -Darstellung aufgetragen. Bei kleinen Spannungen ist kein eindeutiger Unterschied zwischen der Probe mit 2,5 nm und 10 nm Al_2O_3 zu erkennen. Die linearen JV -Kennlinien bei $V > -2\text{ V}$ entsprechen einem ohmschen Verhalten. Dies wird auf den elektrischen Widerstand der Al_2O_3 -Schicht, die bei Raumtemperatur präpariert worden ist und deshalb eine amorphe Struktur haben sollte, zurückgeführt. Unter der Annahme, dass der Leckstrom durch ohmsche Verluste in der Al_2O_3 -Schicht limitiert ist, wird ein spezifischer Widerstand der Al_2O_3 -Schicht von etwa $10^{13}\text{ }\Omega\text{ cm}$ bestimmt, welcher gut mit von anderen berichteten Werten übereinstimmt [216]. Bei $V \leq -2\text{ V}$ weist die Steigung der Kennlinie der Probe mit 2,5 nm Al_2O_3 einen starken Anstieg auf, während die Kennlinie der Probe mit 10 nm Al_2O_3 weiter linear bleibt. Der Unterschied in der Stromdichte zwischen den beiden Proben bei $V = -10\text{ V}$ beträgt über zwei Größenordnungen.

Die drei Proben wurden nach der Messung in der Vakuumkammer auf 500°C in Sauerstoff mit einem Druck von $0,5\text{ Pa}$ für 60 min ausgelagert. Die entsprechenden IV -Messungen sind in Abbildung 6.5 (c) gezeigt. Durch die Verbesserung des oberen BST/Pt-Kontakts ist der Leckstrom der ersten Probe ($d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0\text{ nm}$) unter negativer Spannung verringert, wie bereits in Abschnitt 6.1 ausgeführt, während sich die Leckströme der zweiten ($d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,5\text{ nm}$) und dritten ($d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10\text{ nm}$)

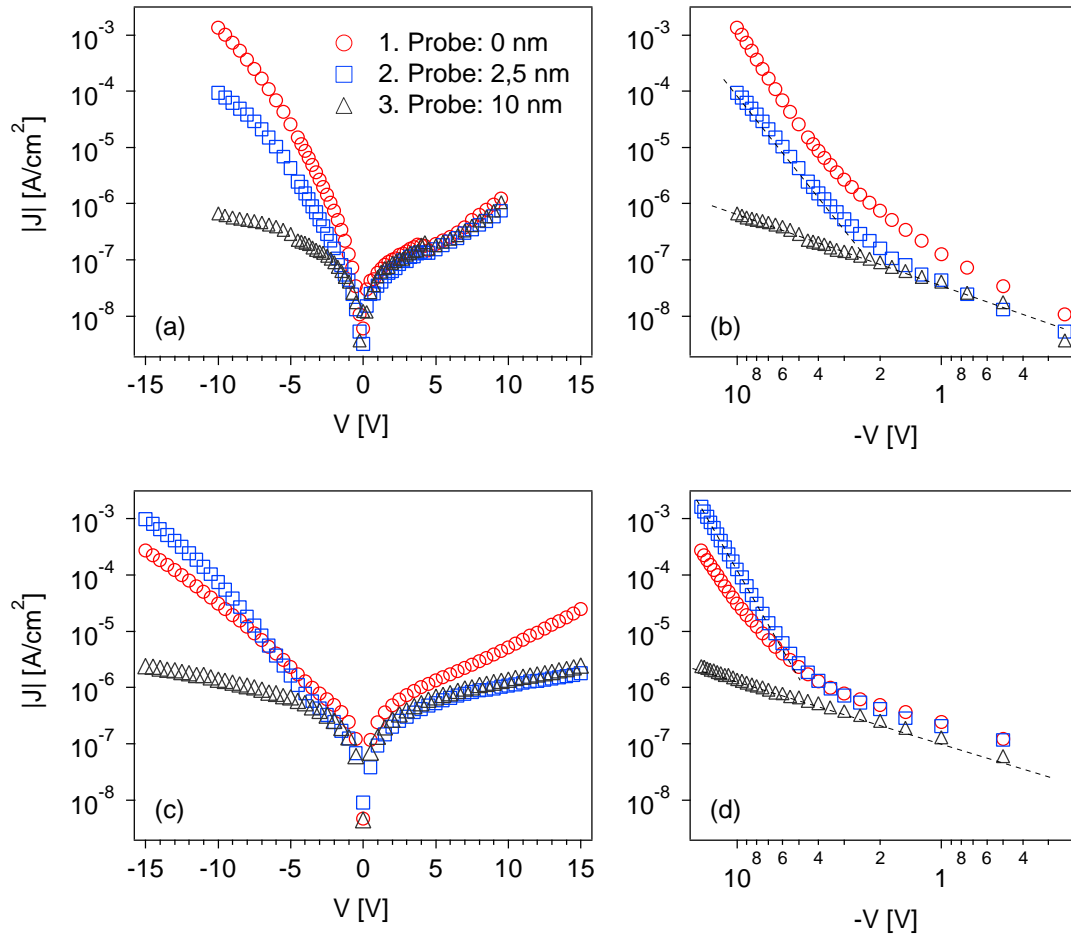


Abbildung 6.5.: JV -Kennlinien der BST-Kondensatoren mit und ohne Al_2O_3 -Barrierschicht. $\log J$ - V -Darstellung vor (a) und nach (c) Auslagern in Sauerstoff, sowie $\log J$ - $\log V$ -Darstellung des negativen Spannungsbereichs vor (b) und nach (d) Auslagern in Sauerstoff. Die gestrichelten Linien dienen als Leitfaden zur Verdeutlichung der Linearität.

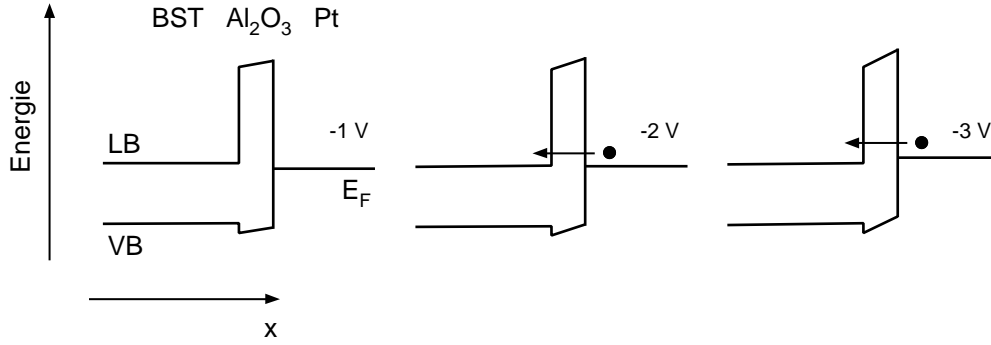


Abbildung 6.6.: Energiebanddiagramm in der Nähe der Al_2O_3 -Schicht für die Probe mit 2,5 nm Al_2O_3 unter verschiedenen angelegten Spannungen. Die Pfeile zeigen das direkte Tunneln der Elektronen von Pt-Elektrode in das BST-Leitungsband durch die Al_2O_3 -Schicht. Permittivitäten $\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 7$ und $\epsilon_{\text{BST}} = 300$ werden für die Berechnung der Feldverteilung und Bandanpassung verwendet.

Probe unter gleichen Bedingungen nur wenig verändert haben. Bei $V < -6 \text{ V}$ ist die Stromdichte der Probe mit dünner Al_2O_3 -Schicht sogar leicht höher als bei der Probe ohne Al_2O_3 . In Abbildung 6.5 (d) zeigen die JV -Kennlinien der beiden Proben mit Al_2O_3 eine unveränderte Form wie vor der Auslagerung. Das bedeutet, dass die Probe mit 2,5 nm Al_2O_3 bei $V = -4 \text{ V}$ eine Zunahme der Steigung aufweist, während die Probe mit 10 nm Al_2O_3 bis zu $V = -15 \text{ V}$ ein ohmsches Verhalten zeigt.

Die Zunahme der Steigung der JV -Kennlinie der Probe mit dünner Al_2O_3 -Schicht ($d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,5 \text{ nm}$) wird auf ein direktes Tunneln von Elektronen zurückgeführt, wie im Energiebanddiagramm in Abbildung 6.6 unter verschiedenen angelegten Spannungen dargestellt. Aufgrund der geringen Permittivität des Al_2O_3 ($\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 6 - 8$) im Vergleich zur hohen Permittivität des BST ($\epsilon_{\text{BST}} = 300 - 500$), fällt ein beträchtlicher Teil der angelegten Spannung über die Al_2O_3 -Schicht ab. Wird der Spannungsabfall über die Al_2O_3 -Schicht größer als der Abstand zwischen dem Fermi-niveau des Pt und dem Leitungsband des BST, überlappt das Fermi-niveau des Pt energetisch mit dem Leitungsband des BST. Bei hinreichend geringer Dicke können Elektronen durch die Al_2O_3 -Schicht in das Leitungsband des BST tunneln. Darauf wird zusätzlich dadurch hingewiesen, dass die Leckströme von den Proben mit Al_2O_3 -Schicht, im Gegensatz zur Probe ohne Al_2O_3 , nach dem Auslagern nahezu unverändert sind. Eine auf thermionischer Emission basierende Injektion wird daher ausgeschlossen.

6.2.2. Al_2O_3 als Injektionsschicht

Durch den großen Unterschied der Permittivität von $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ und Al_2O_3 und dem daraus resultierenden beträchtlichen Abfall der angelegten elektrischen Spannung über der Al_2O_3 -Schicht wird ermöglicht, dass die Elektronen, statt die hohe Energiebarriere zu überwinden, direkt durch die Al_2O_3 -Schicht in das Leitungsband des BST tunneln. Das bedeutet, eine entsprechend dünne Al_2O_3 -Schicht funktioniert nicht mehr als eine Barrierschicht, wodurch der Leckstrom reduziert werden soll, sondern als eine Injektionsschicht, durch die eine hohe Ladungsträgerinjektion erzeugt werden kann.

Um die Injektion der Ladungsträger zu verstärken, ist eine geringe Dicke der Injektionsschicht allein nicht ausreichend. Das elektrische Potential und die Feldstärke, die über die Injektionsschicht abfallen, spielen ebenfalls eine entscheidende Rolle. Der elektrische Potentialabfall sorgt dafür, wie in Abbildung 6.6 dargestellt, dass das Fermi-niveau des Pt an bzw. über das Leitungsbandminimum des BST geschoben werden kann. Erst dann sind elektronischen Zustände für die Elektronen zum Tunneln vorhanden. Auch sehr wichtig für den Tunnelprozess ist die elektrische Feldstärke, die gemäß Gleichung 2.33 als die Antriebskraft für das Tunneln betrachtet werden kann.

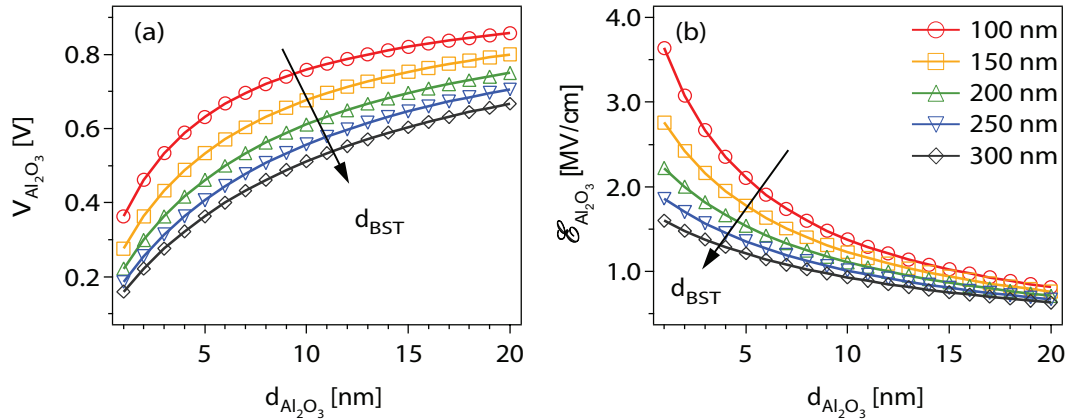


Abbildung 6.7.: Simulierter elektrischer Potentialabfall (a) und Feldstärke (b) über einer Al_2O_3 -Schicht eines $\text{BST}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichtstapels bei einer gesamten Spannung von 1 V in Abhängigkeit der Dicken der Al_2O_3 - bzw. BST-Schicht. Der Pfeil zeigt die zunehmende Schichtdicke von BST. Permittivitäten von $\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 7$ und $\epsilon_{\text{BST}} = 400$ wurden für die Berechnung der elektrischen Spannung bzw. Feldstärke verwendet.

In Abbildung 6.7 sind die simulierten elektrischen Potentialabfälle und Feldstärken über die Al_2O_3 -Schicht in Abhängigkeit der Dicken der Al_2O_3 - bzw. BST-Schicht aufgezeichnet. Dafür wird ein Modell verwendet, bei dem die Al_2O_3 - und BST-Schicht als zwei Kondensatoren in Reihe geschaltet sind. Unter einer bestimmten gesamten Spannung (V_{ges}), die am Pt/BST/ Al_2O_3 /Pt-Kondensator angelegt ist, steigt die über Al_2O_3 abfallende Spannung ($V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) mit zunehmender Schichtdicke des Al_2O_3 ($d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) bzw. abnehmender Schichtdicke des BST (d_{BST}). Das heißt, je dicker die Al_2O_3 -Schicht bzw. dünner die BST-Schicht ist, desto höher ist der Anteil der gesamten Spannung, der über Al_2O_3 abfällt. Dies wird in Abbildung 6.7 (a) ausgehend von der Berechnung nach folgender Gleichung gezeigt:

$$\begin{aligned} V_{\text{Al}_2\text{O}_3} &= V_{\text{ges}} C_{\text{ges}} / C_{\text{Al}_2\text{O}_3} \\ &= V_{\text{ges}} \frac{C_{\text{BST}}}{C_{\text{BST}} + C_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \\ &= V_{\text{ges}} \frac{\varepsilon_{\text{BST}}}{\varepsilon_{\text{BST}} + \varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} \frac{d_{\text{BST}}}{d_{\text{Al}_2\text{O}_3}}}. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Darüber hinaus haben die Schichtdicken auch Einfluss auf die Feldstärke \mathcal{E} ($\mathcal{E} = V/d$). Wie in Abbildung 6.7 (b) gemäß Gleichung 6.4 illustriert ist, nimmt die Feldstärke bei einer dünnen Al_2O_3 -Schicht, aufgrund der reduzierten Spannung, schnell ab, wenn die Schichtdicke des BST zunimmt. Ebenfalls zeigt die Feldstärke eine Abnahme, wenn die Schichtdicke des Al_2O_3 größer wird. Bei einer dicken Al_2O_3 -Schicht ist die Dicke der BST-Schicht allerdings nicht mehr entscheidend, da die Spannung jetzt hauptsächlich über dem Al_2O_3 abfällt. Deswegen wird die Feldstärke fast ausschließlich durch die Schichtdicke des Al_2O_3 begrenzt:

$$\mathcal{E}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = V_{\text{ges}} \frac{\varepsilon_{\text{BST}}}{\varepsilon_{\text{BST}} d_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} d_{\text{BST}}}. \quad (6.4)$$

Um den Zusammenhang zwischen dem Injektionsverhalten und der Dicke der Injektionsschicht detaillierter zu untersuchen, wurden vier BST/ Al_2O_3 -Kondensatoren präpariert, die jeweils eine BST-Schicht mit einer Dicke von etwa 250 nm haben. Die Al_2O_3 -Schichtdicken zwischen BST und oberer Pt-Elektrode betrugen 0, 1, 2 bzw. 3 nm. Die entsprechenden JV -Kennlinien sind in Abbildung 6.8 gezeigt. Hierbei sind die Stromdichten deutlich größer als die der Proben in Abbildung 6.5. Die Un-

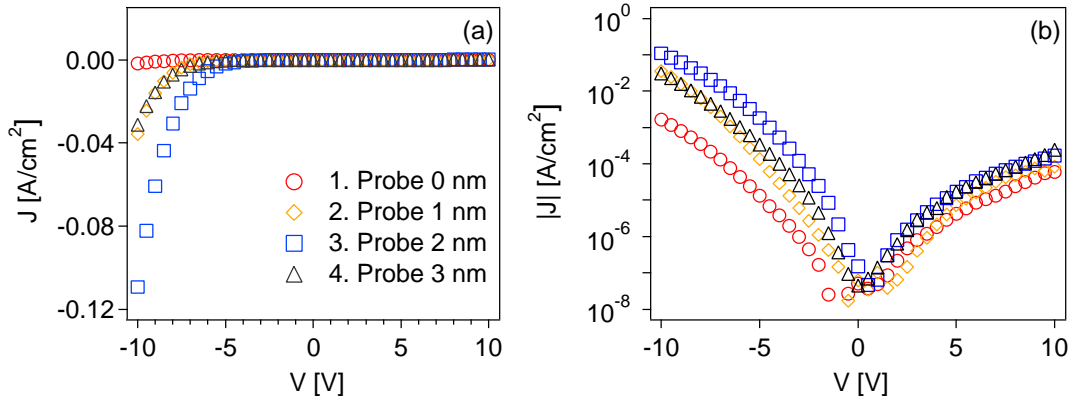


Abbildung 6.8.: JV -Kennlinien der BST-Kondensatoren mit Al_2O_3 -Injektionsschicht verschiedener Schichtdicken in linearer (a) und logarithmischer (b) Darstellung.

terschiede sind möglicherweise auf abweichende Eigenschaften der BST-Schichten zurückzuführen. Ursache dafür ist zur Zeit noch unklar. Um den Tunnelstrom deutlich erkennen zu können, wurde ein Auslagern bei 500 °C in Sauerstoff für alle vier Proben durchgeführt. Die Leckströme der ungeheizten Proben sind hier nicht gezeigt. Durch die Auslagerung wurde der Leckstrom der Probe ohne Al_2O_3 über den oberen Kontakt verringert, ähnlich wie das Verhalten in Abbildung 6.5. Im Gegensatz dazu, steigen die Tunnelströme der Proben mit der Al_2O_3 -Injektionsschicht nach der Auslagerung um zirka eine bis zwei Größenordnungen. Der genaue Grund dafür ist noch nicht völlig verstanden.

Die Stromdichten sind bei $V > 0$ für alle Proben sehr ähnlich. Bei $V < 0$ sind erkennbare Unterschiede zu sehen. Die Stromdichten der Proben mit Al_2O_3 unterscheiden sich von der Probe ohne Al_2O_3 um etwa zwei Größenordnungen bei $V = -10$ V. Dies weist eindeutig darauf hin, dass die Injektion der Elektronen durch die Einführung der Al_2O_3 -Schicht wesentlich erhöht worden ist.

Die Abhängigkeit der Stromdichte von der Schichtdicke des Al_2O_3 , die in Abbildung 6.8 zu erkennen ist, kann mit der Verteilung der elektrischen Spannung sowie Feldstärke erklärt werden. Mit steigender Al_2O_3 -Schichtdicke erhöht sich die abfallende Spannung $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, und im Gegensatz dazu, sinkt die Feldstärke $\mathcal{E}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$. Die entsprechenden Werte bei $V = -10$ V sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Weder die Probe mit 1 nm Al_2O_3 noch die Probe mit 3 nm Al_2O_3 , welche die größte Feldstärke ($d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ nm) bzw. den größten Spannungsabfall ($d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3$ nm) über Al_2O_3 hat,

Tabelle 6.2.: Abfallende Spannungen und Feldstärken über einer Al_2O_3 -Injektionsschicht eines BST/ Al_2O_3 -Schichtstapels. Die angelegte gesamte Spannung beträgt 10 V und das BST hat eine Schichtdicke von 250 nm. Permittivitäten von $\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 7$ und $\epsilon_{\text{BST}} = 400$ wurden für die Berechnung der elektrischen Spannung bzw. Feldstärke verwendet.

Probe	$d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ [nm]	$V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ [V]	$\mathcal{E}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ [MV/cm]
2	1	1,86	18,6
3	2	2,55	17,0
4	3	3,14	15,7

zeigt den höchsten Strom. In diesem Fall besitzt die Probe mit 2 nm Al_2O_3 eine optimierte Kombination von V und \mathcal{E} . Außerdem bietet die kleine Schichtdicke von Al_2O_3 bei der Probe mit 2 nm Al_2O_3 eine ausreichende Tunnelwahrscheinlichkeit an. Dieses Experiment zeigt, dass eine optimierte Abstimmung der Einzelschichtdicken des Schichtstapels von großer Bedeutung für die Ladungsträgerinjektion ist.

Basierend auf dem Phänomen, das beim BST/ Al_2O_3 -Schichtstapel beobachtet wurde, ist ein Funktionsprinzip vorzuschlagen, welches die Injektion von negativen und positiven Ladungsträgern ermöglicht. Dieses Funktionsprinzip basiert beispielhaft auf einem Schichtstapel aus Materialien mit sehr hoher relativer Permittivität, die in Abbildung 6.9 (a) als Transportschicht bezeichnet ist, und einer sehr dünnen Zwischenschicht mit geringer relativer Permittivität, die als Injektionsschicht bezeichnet ist. Aufgrund der geringen Permittivität der Injektionsschicht im Vergleich zur Transportschicht, wie z. B. einer Kombination von $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ und Al_2O_3 , fällt ein beträchtlicher Teil der angelegten elektrischen Spannung über die Injektionsschicht ab. Wird der Spannungsabfall über der Injektionsschicht größer als der Abstand zwischen dem Fermi-niveau des Kontaktmaterials und dem Leitungsband (Δ_e) bzw. dem Valenzband (Δ_h) der Transportschicht, überlappt das Fermi-niveau des Kontaktmaterials energetisch mit dem Leitungsband bzw. Valenzband der Transportschicht. Bei hinreichend geringer Dicke der Injektionsschicht können Ladungsträger durch die Injektionsschicht in das Leitungsband bzw. das Valenzband der Transportschicht tunneln, je nach der Polarität der angelegten Spannung, wie in Abbildung 6.9 (b) und (c) dargestellt ist. Damit werden Elektronen bzw. Löcher in die Transportschicht injiziert.

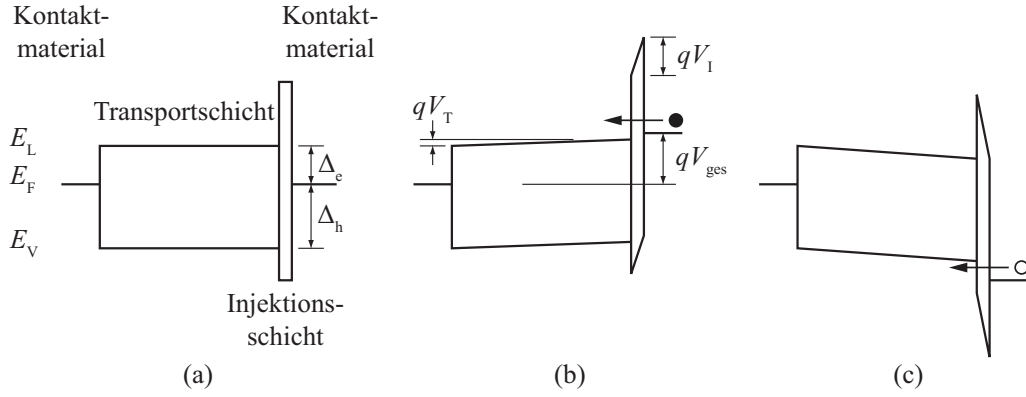


Abbildung 6.9.: Das Prinzip für die ambipolare Ladungsträgerinjektion durch einen Schichtstapel aus Transport- und Injektionsschicht. Die Flachband-Situation $V_{\text{ges}} = 0$ (a), Elektronen (Punkt)-Injektion $V_{\text{ges}} < 0$ (b) und Löcher (Kreis)-Injektion $V_{\text{ges}} > 0$ (c) in Bezug auf das Kontaktmaterial an der Injektionsschicht. Δ_e und Δ_h sind die Energiedifferenz vom Fermi-niveau des Metalls zum Leitungsbandminimum bzw. Valenzbandmaximum der Transportschicht. V_{ges} , V_I und V_T repräsentieren die gesamte angelegte Spannung und die abfallende Spannung über der Injektions- bzw. der Transportschicht.

Die Vorteile dieses Verfahrens sind wie folgt: (1) für die Halbleiter-Grenzflächen mit einer großen Barrierenhöhe, die insbesondere bei Halbleitern mit großer Bandlücke auftreten, bei denen die Anzahl der injizierten Ladungsträger durch die Barrierenhöhe stark begrenzt ist, wird eine hohe Injektion durch dieses Verfahren ermöglicht; (2) keine Dotierung im Halbleiter ist erforderlich für die Erzeugung der positiven und negativen Ladungsträger, insbesondere für Materialien mit großer Bandlücke, bei denen die Dotierbarkeit sehr gering und die Herstellung eines P/N-Übergangs oft ausgeschlossen ist; (3) eine gleichzeitige ambipolare Injektion ist durch dieses Verfahren mit zwei gegenüberliegenden Injektionsschichten möglich.

Eine kritische Voraussetzung dieses Verfahrens ist ein ausreichender Unterschied in der Permittivität zwischen der Transportschicht und der Injektionsschicht. Damit kann die abfallende Spannung über der Injektionsschicht die Energiedifferenz Δ_e (für Elektronen) bzw. Δ_h (für Löcher) übertreffen. Die für die Injektion benötigte Mindest-Gesamtspannung beträgt exemplarisch für die Injektion von Elektronen

$$V_{\text{ges,min}} = \Delta_e \cdot (1 + x), \quad x = \frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_T} \cdot \frac{d_T}{d_I}, \quad (6.5)$$

wobei ε_I , ε_T die relative Permittivität und d_I , d_T die Schichtdicke der Injektionsschicht bzw. der Transportschicht sind.

Um elektrischen Durchbruch in der Transportschicht zu vermeiden, darf die elektrische Feldstärke in der Transportschicht die Durchbruchfeldstärke nicht überschreiten. Mit einer Durchbruchfeldstärke $\mathcal{E}_{\text{T,max}}$ folgt als obere Begrenzung für die gesamte angelegte Spannung

$$V_{\text{ges,max}} = \mathcal{E}_{\text{T,max}} \cdot d_{\text{T}} \cdot \frac{1+x}{x}. \quad (6.6)$$

Der maximal mögliche Wert von x , bei dem noch Injektion möglich ist, ohne die Feldstärke in der Transportschicht über $\mathcal{E}_{\text{T,max}}$ zu erhöhen, berechnet sich aus Gleichung 6.5 und 6.6 gemäß

$$\Delta_{\text{e}} \cdot (1+x) = \mathcal{E}_{\text{T,max}} \cdot d_{\text{T}} \cdot \frac{1+x}{x}, \quad (6.7)$$

woraus sich ergibt

$$\frac{\varepsilon_{\text{I}}}{\varepsilon_{\text{T}}} < \frac{\mathcal{E}_{\text{T,max}} \cdot d_{\text{I}}}{\Delta_{\text{e}}}. \quad (6.8)$$

Für die Injektion der Löcher gelten die obigen Bedingungen prinzipiell gleich. Da die Bandlücke der für Transportschichten geeigneten Materialien typischerweise größer als 3 eV ist (z. B. $E_{\text{g,BST}}=3,2 \text{ eV}$), sind Δ_{e} und Δ_{h} in der Regel 1 bis 2 eV. Das heißt, dass die Injektion bei $|V_{\text{I}}| \geq 2 \text{ V}$ stattfindet. Die Durchbruchfeldstärken von Oxiden liegen typischerweise bei 10^6 V/cm [68] und für einen ausreichend großen Tunnelstrom sollte die Schichtdicke der Injektionsschicht nicht mehr als 2 nm betragen. Für $\Delta_{\text{e}} = 2 \text{ eV}$ und $\mathcal{E}_{\text{T,max}} = 10^6 \text{ V/cm}$ ergibt sich $\varepsilon_{\text{I}}/\varepsilon_{\text{T}} < 0,1$ für $d_{\text{I}} = 2 \text{ nm}$ und $\varepsilon_{\text{I}}/\varepsilon_{\text{T}} < 0,05$ für $d_{\text{I}} = 1 \text{ nm}$. Ferroelektrische Materialien, wie z. B. $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ und $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, haben in der Dünnschichtform typischerweise eine statische Permittivität größer als 300 und sind für die Transportschicht gut geeignet. Für die Injektionsschicht könnten Oxide mit Permittivität kleiner als 30, wie z. B. Ta_2O_5 , ZrO_2 , Ga_2O_3 , Al_2O_3 und SiO_2 , verwendet werden.

Zusätzlich zu $\varepsilon_{\text{I}}/\varepsilon_{\text{T}}$ ist auch die Anpassung der Energieniveaus zwischen Transportschicht und Kontaktmaterial wichtig, insbesondere für die ambipolare Injektion. Der Unterschied zwischen Δ_{e} und Δ_{h} sollte möglichst gering sein, damit eine kleine Spannung benötigt wird, um Elektronen und Löcher gleichzeitig in die Transportschicht zu injizieren. Deshalb sind hoch dotierte Materialien sowie Materialien mit sehr hohen Bandlücken nicht für die Transportschicht geeignet.

Auf der Basis dieser Methode können weitere Depositionsverfahren und Materialien für die Herstellung der Injektionsschicht eingesetzt werden. Verfahren wie Atomlagenabscheidung bieten, im Vergleich zur Kathodenzerstäubung, ein besser kontrolliertes Wachstum, welches zu einer präzisen Schichtdicke und einer geringen Rauigkeit führen kann. Außerdem können Oxide mit kleineren Bandlücken als Al_2O_3 (z. B. SnO_2 , Ta_2O_5 und Ga_2O_3 [217]) die Ladungsträgerinjektion durch das Fowler-Nordheim-Tunneln weiter begünstigen.

6.3. BST-Dünnschicht mit ITO-Elektrode

6.3.1. Pt/BST/ITO-Struktur

Die Barrierenhöhen zwischen BST und ITO, die mit Photoemission bestimmt wurden, weisen auf eine Elektron-injizierende Grenzfläche am oberen Kontakt und eine blockierende Grenzfläche am unteren Kontakt hin. Zur Untersuchung des Einflusses von Elektrodenmaterialien auf die elektrischen Eigenschaften wurden unterschiedliche Schichtstrukturen, nämlich Pt/BST/Pt, Pt/BST/ITO und ITO/BST/ITO, präpariert. Die ITO-Schicht wurde von einem keramischen In_2O_3 -Target mit 10 wt% SnO_2 -Dotierung, bei 400 °C mit 100 % Ar als Prozessgas, abgeschieden. Unter solchen Bedingungen befindet sich die ITO-Schicht nach der Abscheidung in einem reduzierenden Zustand und weist eine hohe Leitfähigkeit auf [173].

In Abbildung 6.10 sind die *IV*-Messungen von Pt/BST/Pt- und Pt/BST/ITO-Schichtsystemen gezeigt. Im Vergleich mit dem Leckstrom der Pt/BST/Pt-Struktur, weist die Probe mit oberer ITO-Elektrode eine hoch asymmetrische *JV*-Kennlinie auf, das heißt, ein gleichrichtendes Verhalten. Die Stromdichte bei $V = -6 \text{ V}$ von BST/ITO ist etwa drei Größenordnungen höher als bei BST/Pt, während für den unteren Pt/BST-Kontakt die Stromdichten von beiden Proben nahezu gleich sind. Dies deutet darauf hin, dass die Barrierenhöhe an der BST/ITO-Grenzfläche, in Einklang mit der Photoemissionsmessung, wesentlich kleiner ist. Aufgrund des eingprägten Potentials der Pt/BST/ITO-Struktur, welches durch den Unterschied der Barrierenhöhe zwischen Pt/BST- und BST/ITO-Grenzfläche verursacht wird, zeigt die Pt/BST/ITO-Struktur bei positiver Spannung eine leicht höhere Stromdichte als die Pt/BST/Pt-Struktur, da die Verringerung der Schottky-Barriere aufgrund des größeren Feldes in diesem Fall stärker ist.

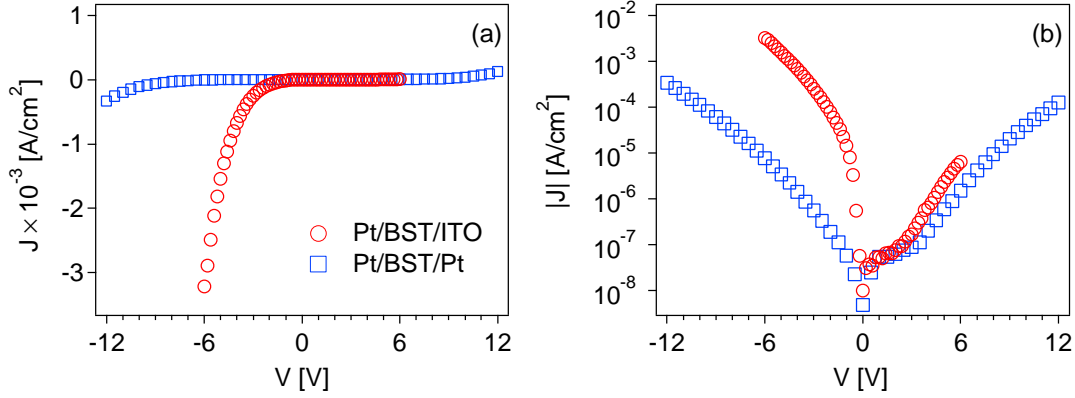


Abbildung 6.10.: JV -Kennlinien der Pt/BST/Pt- und Pt/BST/ITO-Schichtstruktur in einer JV - (a) und $\log J$ - $\log V$ -Darstellung (b).

Bei der kleinen Barrierenhöhe ist ein ohmscher Kontakt zwischen dem BST und der oberen ITO-Elektrode zu erwarten. Allerdings zeigt der Strom keine exponentielle Abhängigkeit von der Spannung, da die $\log J$ - V -Kennlinie der Pt/BST/ITO-Struktur, wie in Abbildung 6.10 (b) dargestellt, kein lineares Verhalten unter negativer Spannung aufweist, bei der die Elektronen über die obere ITO-Elektrode injiziert werden. Dies weist darauf hin, dass ein SCLC (engl. space-charge-limited current)-Verhalten am oberen BST/ITO-Kontakt vorliegt, was auf eine geringe Mobilität μ der Ladungsträger im BST zurückzuführen ist. Bei dotierten SrTiO_3 -Einkristallen ist die Mobilität im Vergleich dazu viel höher [107, 218]. Offenbar hängt μ stark von der Dotierung bzw. der Ladungsträgerkonzentration ab, wie es auch bei organischen Materialien bekannt ist [219].

Zur genaueren Untersuchung des SCLC-Verhaltens der BST-Schicht ist in Abbildung 6.11 die Stromdichte der Pt/BST/ITO-Struktur unter negativer Spannung gezeigt. Die $\log J$ - $\log V$ -Kennlinie weist eine Form mit mehrfachen Steigungen und nicht das idealerweise für SCLC erwartete Verhalten mit $J \propto V^2$ auf (siehe Gleichung 2.40). Solch ein Verhalten ist typischerweise in Materialien mit Fallen zu beobachten und auf verschiedene Regime des raumladungsbegrenzten Stroms zurückzuführen [104, 220, 221]. Wie in Abschnitt 2.5.5 beschrieben, hängt das JV -Verhalten solcher Materialien von der Konzentration sowie der energetischen Verteilung der Fallen ab. Bei $V < 0,4 \text{ V}$ weist die Kennlinie eine Steigung von 1,1 auf, welche dem ohmschen Regime entspricht. Danach erhöht sich die Steigung bei $0,6 \text{ V} < V < 3 \text{ V}$ zu etwa 2,5. Der Strom in diesem Bereich sollte einem modifizierten Childschen Gesetz entsprechen (Gleichung 2.47), wobei die meisten Fallen in der

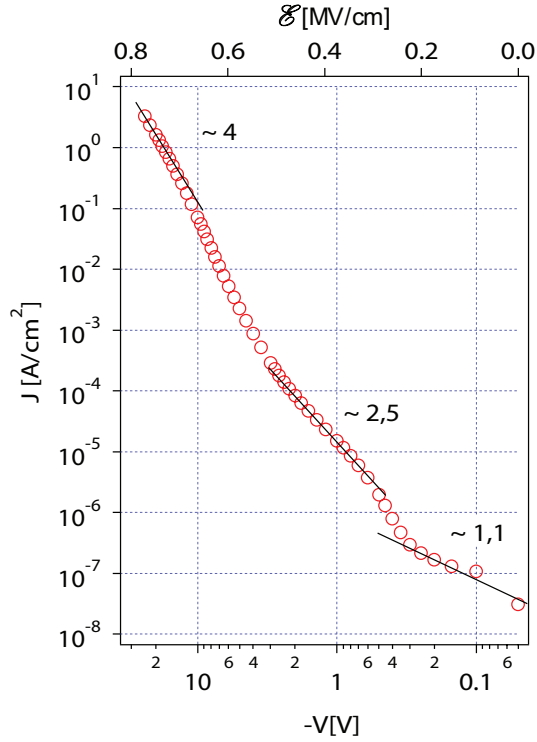


Abbildung 6.11.: $\log J$ - $\log V$ -Kennlinie von Pt/BST/ITO-Struktur bei $V < 0$. Die Linien bezeichnen die Steigung verschiedener Spannungsbereiche.

Probe noch leer sind und als flache Fallen bezeichnet werden. Dem Flache-Fallen-Regime folgt ein rasanter Anstieg des Stroms bis zu zirka 15 V. In diesem Übergang sollten die Fallen durch die steigende elektrische Spannung mit Elektronen gefüllt werden. Bei $15 \text{ V} < V < 25 \text{ V}$ ist ein Wendepunkt zu erkennen und danach führt der Strom zu einer Steigung von 4.

Theoretisch sollten die Fallen bei geringer Spannung noch alle leer und bei $V > V_{\text{TFL}}$ alle gefüllt sein. Demzufolge ist die JV -Kennlinie in den entsprechenden Bereichen gemäß dem Childschen Gesetz proportional zu V^2 . Jedoch befinden sich die Fallen in $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ wahrscheinlich nicht bei einem einzigen diskreten Niveau in der Bandlücke, sondern in einer Verteilung über der Energie. Bei Raumtemperatur können die Fallen weder völlig leer noch komplett gefüllt sein. Der Effekt wird verstärkt, wenn die Verteilung der Fallen ausgebreitet ist. Zudem sind auch freie Elektronen durch die thermische Anregung im Leitungsband zu finden. Dies führt dazu, dass der Parameter Θ (siehe Gleichung 2.46), insbesondere für ein Material mit hoher Konzentration von flachen Fallen, eine Abhängigkeit von der Spannung besitzt und demzufolge die JV -Kennlinie eine höhere Potenz aufweist. Morrison und Mitarbeiter untersuchten den Transportmechanismus in ultradünnen ($\approx 77 \text{ nm}$) BaTiO_3 -Einkristallen und beobachteten ebenfalls ein Mehr-Regime-Verhalten mit

unterschiedlichen Steigungen bei verschiedenen Spannungen bzw. Feldstärken [222]. Die IV -Messungen von Tehrani et al. für Stickstoff-dotiertes Siliziumkarbid bei $T = 52 - 300\text{ K}$ zeigten, dass ein $J \propto V^2$ -Verhalten nur bei tiefen Temperaturen auftritt, während bei Raumtemperatur 3 Regime zu erkennen sind [220]. Außerdem wird eine räumlich homogene Verteilung der Fallen für die SCLC-Theorie in Abschnitt 2.5.5 angenommen, bei der keine Grenzflächenfallen berücksichtigt sind. Guha et al. untersuchten das SCLC-Verhalten in poly-Fluoren mit verschiedenen Schichtdicken und zeigten, dass nur die JV -Kennlinien von dicken Proben deutlich nach dem Childschen Gesetz bei hoher Spannung verlaufen [221]. Da die Grenzflächen bei dünneren Schichten stärker zum Gesamtverhalten beitragen, deutet dies darauf hin, dass die Grenzflächenfallen auch eine Rolle für das SCLC-Verhalten spielen. Deshalb könnte für $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ der Strom, aufgrund einer hohen Konzentration von Grenzflächenfallen, vom Childschen Gesetz abweichen. Für die in Abbildung 6.11 gezeigte Messung, könnte sich die Kennlinie ferner mit weiter steigender Spannung der Steigung 2 annähern. Höhere Spannungen führten aber zum Durchbruch der Probe, bevor das letzte Regime erreicht wurde. Dies ist zu erwarten, da die Durchbruchfeldstärke in Oxiden typischerweise 1 MV/cm beträgt [68]. Die Analyse der Strom-Spannungs-Verhältnisse bei $V < -10\text{ V}$ weist nach dem Childschen Gesetz mit Gleichung 2.40 auf eine Mobilität der Elektronen von etwa $10^{-5}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ hin [192], was mit dem Auftreten des raumladungsbegrenzten Stroms übereinstimmt.

6.3.2. ITO/BST/ITO-Struktur

Anders als der obere BST/ITO-Kontakt, sollte der untere ITO/BST-Kontakt nach der Photoemissionsmessung eine höhere Barrierenhöhe und demzufolge eine geringere Stromdichte aufweisen. Die Depositionsbedingungen der zwei Proben in Abbildung 6.12 sind gleich bis auf die Atmosphäre, in der die untere ITO-Schicht vor der Abscheidung des BST geheizt worden ist. Um zu sehen ob die unterschiedliche Bandanpassung der unteren ITO/BST-Grenzfläche durch die Oxidation der ITO-Schicht während des Heizvorgangs verursacht wird, wurde eine ITO-Schicht im Ar/O_2 -Prozessgas der BST-Abscheidung ($p_{\text{O}_2} = 0,04\text{ Pa}$) und die andere in reinem Argon von 400 °C (Substrattemperatur der ITO-Abscheidung) bis 650 °C (Substrattemperatur der BST-Abscheidung) geheizt. Für die zweite Probe wurde

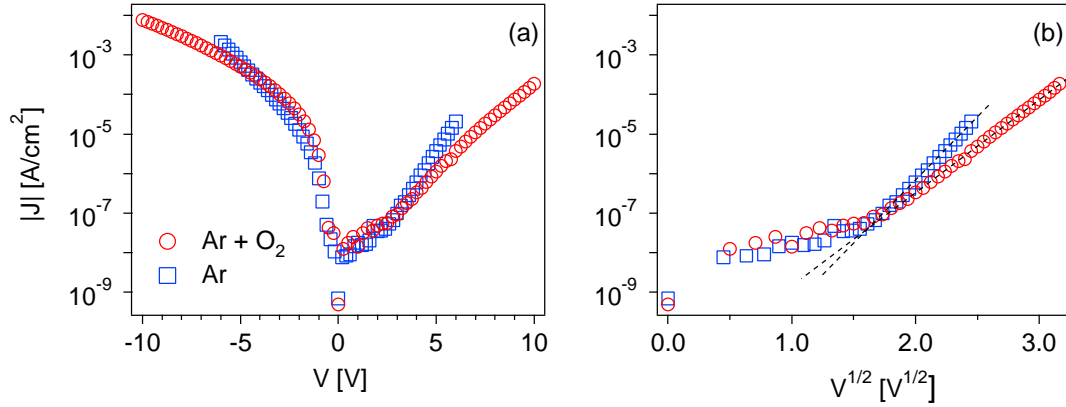


Abbildung 6.12.: IV -Messungen von der ITO/BST/ITO-Schichtstruktur geheizt in unterschiedlichen Atmosphären vor der BST-Abscheidung in einer $\log J$ - V - (a) und $\log J$ - $V^{1/2}$ -Darstellung bei $V > 0$ (b). Die gestrichelten Linien dienen als Leitfaden zur Anschaulichkeit der Linearität.

Sauerstoff erst am Anfang der BST-Abscheidung in die Depositionskammer eingeführt. Der Heizvorgang für beide Proben dauerte zirka 15 Minuten. Bei $V < 0$ zeigen beide Proben in Abbildung 6.12 (a) einen höheren Strom als bei $V > 0$. Die Stromdichte bei $V = -5$ V liegt 2 bis 3 Größenordnungen höher als die Stromdichte bei $V = 5$ V. Außer einer kleinen Erhöhung bei $V > 4$ V ist kein beträchtlicher Unterschied im JV -Verhalten zwischen den zwei Proben zu erkennen. Das weist darauf hin, dass der Heizvorgang mit oder ohne Sauerstoff keinen deutlichen Einfluss auf die Grenzflächenausbildung bei der Abscheidung von BST auf ITO hat.

Außer der Größe sind auch unterschiedliche Spannungsabhängigkeiten der Ströme zwischen dem oberen und unteren Kontakt zu sehen. Die Stromdichte der beiden Proben bei $V > 0$ unterscheiden sich vom SCLC-Verhalten¹ mit einer linearen Abhängigkeit ab 3 V in einer $\log J$ - $V^{1/2}$ -Darstellung. Dies bedeutet, dass der Mechanismus der Ladungsträgerinjektion des unteren Kontakts von der Schottky-thermionischen-Emission limitiert sein sollte [213]. Solch eine Spannungsabhängigkeit muss allerdings nicht notwendigerweise auf thermionische Emission zurückgeschrieben werden und eine detailliertere Interpretation, wie in Abschnitt 6.1 für Pt/BST-Kontakt vorgestellt wurde, wäre erforderlich, um den Mechanismus besser beurteilen zu können.

¹Die Spannungsabhängigkeit der Proben in Abbildung 6.12 bei $V < 0$ verhält sich prinzipiell gleich wie Abbildung 6.11.

Zusammen mit der Grenzflächenuntersuchung zeigen die *IV*-Messungen, dass die untere ITO-Elektrodenschicht während der BST-Abscheidung durch das Vorhandensein von Sauerstoff teilweise oxidiert worden ist, wobei die hohe Substrattemperatur und die Anwesenheit von Sauerstoff sicherlich zur Oxidation beitragen. Dies führt zu einer unterschiedlichen Barrierenhöhe und demzufolge einem anderen Injektionsmechanismus. Die Abhängigkeit der Barrierenhöhe von der Depositionsreihenfolge für BST und ITO ist vergleichbar zu der bei der BST/Pt-Grenzfläche, bei der eine kleinere Barrierenhöhe für den oberen Kontakt beobachtet wurde.

6.4. Zusammenfassung der elektrischen Untersuchungen

Die elektrischen Eigenschaften von (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten wurden mit Strom-Spannungs-Messungen charakterisiert. Ausgeprägte Änderungen im *IV*-Verhalten wurden mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien, Zwischenschichten, thermischen Behandlungen sowie Depositionsreihenfolgen beobachtet. Die stark unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften sind auf verschiedene Mechanismen der Ladungsträgerinjektion zurückzuführen.

Die Kontakteigenschaften der BST-Schichten in dieser Arbeit können grundsätzlich in zwei Arten eingeordnet werden, nämlich eine blockierende bzw. injizierende Grenzfläche. Das Platin bildet zum BST eine relativ hohe Barrierenhöhe für Elektronen. Deshalb weist die Pt/BST/Pt-Schichtstruktur in der Regel einen geringen Leckstrom auf und der Leckstrom wird durch thermionische Emission über die BST/Pt-Barriere limitiert. Die auf dem Schottky-Modell basierenden Simulationen mit der Annahme einer Grenzflächenschicht (*dead layer*) ergeben gute Dateninterpretation und stimmen gut mit den Ergebnissen von Grenzflächenuntersuchungen überein. Die Ursache des *dead layers* bleibt jedoch ungeklärt.

Bei Einführung einer Al₂O₃-Zwischenschicht ergeben sich, je nach der Schichtdicke, unterschiedliche elektrische Eigenschaften. Die BST/Al₂O₃/Pt-Struktur mit einer hinreichend dicken Al₂O₃-Schicht blockiert wesentlich die Injektion der Elektronen von Pt in das BST aufgrund der hohen Barriere von Al₂O₃ an der Grenzfläche. Dadurch verringern sich die Ströme um mehrere Größenordnungen im Vergleich zur BST/Pt-Struktur. Der Leckstrom weist ein ohmsches Verhalten auf, welcher dem elektrischen Widerstand der Al₂O₃-Schicht entspricht. Im Gegensatz dazu, führt

eine hinreichend dünne Al_2O_3 -Schicht zu einer verstärkten Injektion von Ladungsträgern. Aufgrund des großen Unterschieds in der relativen Permittivität zwischen Al_2O_3 und $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ fällt ein beträchtlicher Anteil der angelegten Spannung über die Al_2O_3 -Schicht ab, wodurch das Fermi-niveau der Pt-Elektrode über das Leitungsband des BST geschoben wird. Mit der hohen Feldstärke in der Al_2O_3 -Schicht, die aufgrund der dünnen Schichtdicke typischerweise einige MV/cm beträgt, können die Ladungsträger durch quanten-mechanisches Tunneln in das BST injiziert werden. Basierend auf den Messergebnissen wird das Funktionsprinzip für weitere Materialien verallgemeinert. Eine hohe Ladungsträgerinjektion, im Besonderen eine mögliche gleichzeitige ambipolare Injektion an gegenüberliegenden Elektroden, könnte durch dieses Prinzip mit einer optimierten Quantifizierung der Schichtdicken des Schichtstapels ermöglicht werden. Solche Injektion ist nahezu unabhängig von der Energiebandanpassung und dem Dotierungsprofil, und bietet deshalb eine wichtige technologische Bedeutung für mehrere Anwendungsbereiche.

Durch Ersetzen von Pt mit Sn-dotiertem In_2O_3 , was ein transparentes leitfähiges Oxid ist, wird ebenfalls eine injizierende bzw. blockierende Grenzfläche, je nach Depositionsreihenfolge, zum $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ hergestellt. Die oxidierte ITO-Schicht (d. h. die untere Elektrodenschicht) bildet zum BST eine Barriere für Elektronen. Der Strom über diese Grenzfläche ist relativ gering und verhält sich ähnlich wie der Pt/BST-Kontakt. Im Vergleich dazu bildet die reduzierende ITO-Schicht (d. h. die obere Elektrodenschicht) einen ohmschen Kontakt zum BST und führt zu einem viel höheren Strom. Das JV -Verhalten ist auf einen raumladungsbegrenzten Strom zurückzuführen und kann mit einem SCLC-Modell unter Betrachtung von elektronischen Fallen beschrieben werden. Die Mobilität der Ladungsträger liegt in der Größenordnung von $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Abhängigkeit des JV -Verhaltens von der oberen Elektrode ist signifikant: die Pt/BST/Pt-Struktur zeigt ein isolierendes kapazitives Verhalten, während die Pt/BST/ITO-Struktur eine gleichrichtende Dioden-Kennlinie aufweist.

7. Dielektrische Eigenschaften

Zur Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften wurden Impedanz-Analyse und Netzwerk-Analyse für verschiedene Frequenzbereiche eingesetzt. Das Kapitel besteht aus drei Teilen, in denen die Auswirkungen der Modifizierung der Geometrie, der Grenzfläche und des Elektrodenmaterials auf die dielektrischen Eigenschaften der BST-Dünnschichten beschrieben und diskutiert werden. Besondere Bedeutung kommt nicht nur der Charakterisierung der Steuerbarkeit und des Gütefaktors, sondern auch deren Korrelation mit Grenzflächen- und elektrischen Eigenschaften zu, die in den vorherigen Kapiteln präsentiert wurden.

7.1. Größeneinfluss der Geometrie

Für den Einsatz der BST-Kondensatoren als Mikrowellenkomponente sind die Steuerbarkeit τ und der Gütefaktor Q die wichtigsten Kennwerte. Dabei handelt es sich um die gesamten Bauteileigenschaften, die sowohl von intrinsischen als auch extrinsischen Effekten beeinflusst werden. Neben den Materialeigenschaften, worauf in den nächsten Abschnitten eingegangen wird, spielt das geometrische Design des Bauteils, was im Grunde ein extrinsischer Effekt ist, eine beträchtliche Rolle. Im Mikrowellenbereich weist die Größe der Kapazität einen starken Einfluss auf die Steuerbarkeit τ und den Gütefaktor Q auf, was durch die Variation der Fläche der Elektroden zu erkennen ist.

Zur Untersuchung des Größeneinflusses wird die in Abschnitt 4.3 vorgestellte, für Hochfrequenz-Charakterisierung geeignete Elektrodengeometrie verwendet (siehe Abbildung 4.6 und 4.7), bei der eine Matrix von Elektroden mit unterschiedlichen Größen auf der BST-Schicht aufgebracht ist. Gemäß dem Parallelplatten-Modell (siehe Gleichung 2.4) entscheidet vorwiegend die Fläche der inneren Achtecke, die als obere Elektrode dienen, über die Kapazität des jeweiligen Kondensators, denn

7. Dielektrische Eigenschaften

für eine homogene BST-Schicht sollte die lokale Abweichung der relativen Permittivität und der Schichtdicke gering sein. Die dielektrischen Eigenschaften einer $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Schicht mit solcher Geometrie sind in Abbildung 7.1 und 7.2 zusammengestellt.

Abbildung 7.1 zeigt die Kapazität-Frequenz (Cf)-Messungen mittels Netzwerk-Analyse von 500 MHz bis 5 GHz in Abhängigkeit der Steuerspannung. Die Messungen wurden auf Elektroden mit verschiedenen Seitenlängen a durchgeführt, wobei die Fläche der Elektroden in der Reihenfolge immer vervierfacht wird. Da jeder zu charakterisierende Kondensator über eine nahezu gleiche relative Permittivität ε_r und Schichtdicke d verfügt, steigt die Kapazität dementsprechend mit der zunehmenden Fläche von einigen 100 fF bis zu einigen 10 pF. Dies entspricht einem ε_r von etwa 300. Durch die anliegende Steuerspannung nimmt die Kapazität im gesamten Frequenzbereich ab. Daraus kann die Steuerbarkeit τ einer bestimmten Frequenz berechnet werden.

Die Cf -Kennlinien in Abbildung 7.1 weisen alle einen Abfall der Kapazität mit steigender Frequenz auf [223]. Im Mikrowellenbereich ($10^7 \lesssim f \lesssim 10^{10}$ Hz) könnte für solch einen Abfall, der durch die Abnahme der relativen Permittivität verursacht wird, die Orientierungspolarisation geladener Defektassoziate eine intrinsische Ursache sein [224–227], wie z. B. für BaTiO_3 [228–230] und $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [230, 231] beschrieben. Dieses Verhalten kann durch ein Potenzgesetz der Frequenz wie folgt beschrieben werden:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon_0}{f^m}, \quad (7.1)$$

mit dem Dispersionsparameter m ($m \geq 0$) [232]. Je größer m ist, desto stärker ist die Abnahme der Permittivität sowie der Kapazität.

Allerdings ist ein signifikanter Größeneinfluss der Elektroden auf die Tendenz des Abfalls in Abbildung 7.1 zu sehen. Die von der Elektrode mit $a = 6 \mu\text{m}$ gemessenen Cf -Kennlinien weisen einen relativ geringen Abfall mit der Frequenz auf, während dieser sich mit zunehmender Elektrodengröße stark erhöht. Zugleich zeigt die Steuerbarkeit ebenfalls eine starke Verringerung mit zunehmender Elektrodengröße. Dieses Verhalten kann nicht durch die Abnahme der relativen Permittivität, welche für alle Kondensatoren gleich sein sollte, erklärt werden.

Eine alternative Erklärung bietet eine mit der Frequenz abnehmende aktive Fläche der Elektroden, wie in Abbildung 7.3 dargestellt. Zur Vereinfachung wird hierbei

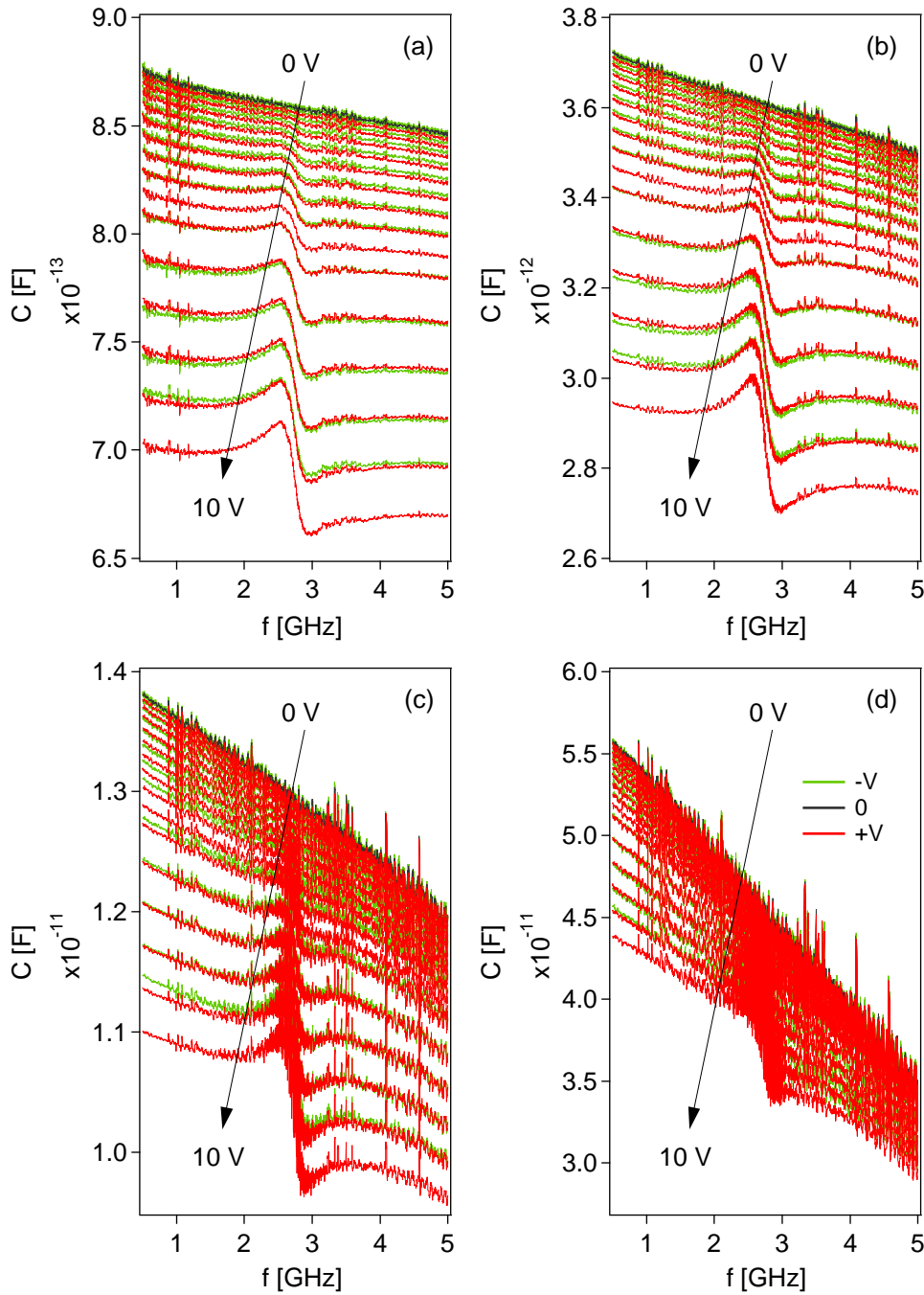


Abbildung 7.1.: Cf -Messung von 500 MHz bis 5 GHz mit anliegenden Steuerspannungen von 0 V bis ± 10 V. Die Seitenlänge der achteckigen Elektroden betragen 6 (a), 12 (b), 24 (c) und 48 (d) μm .

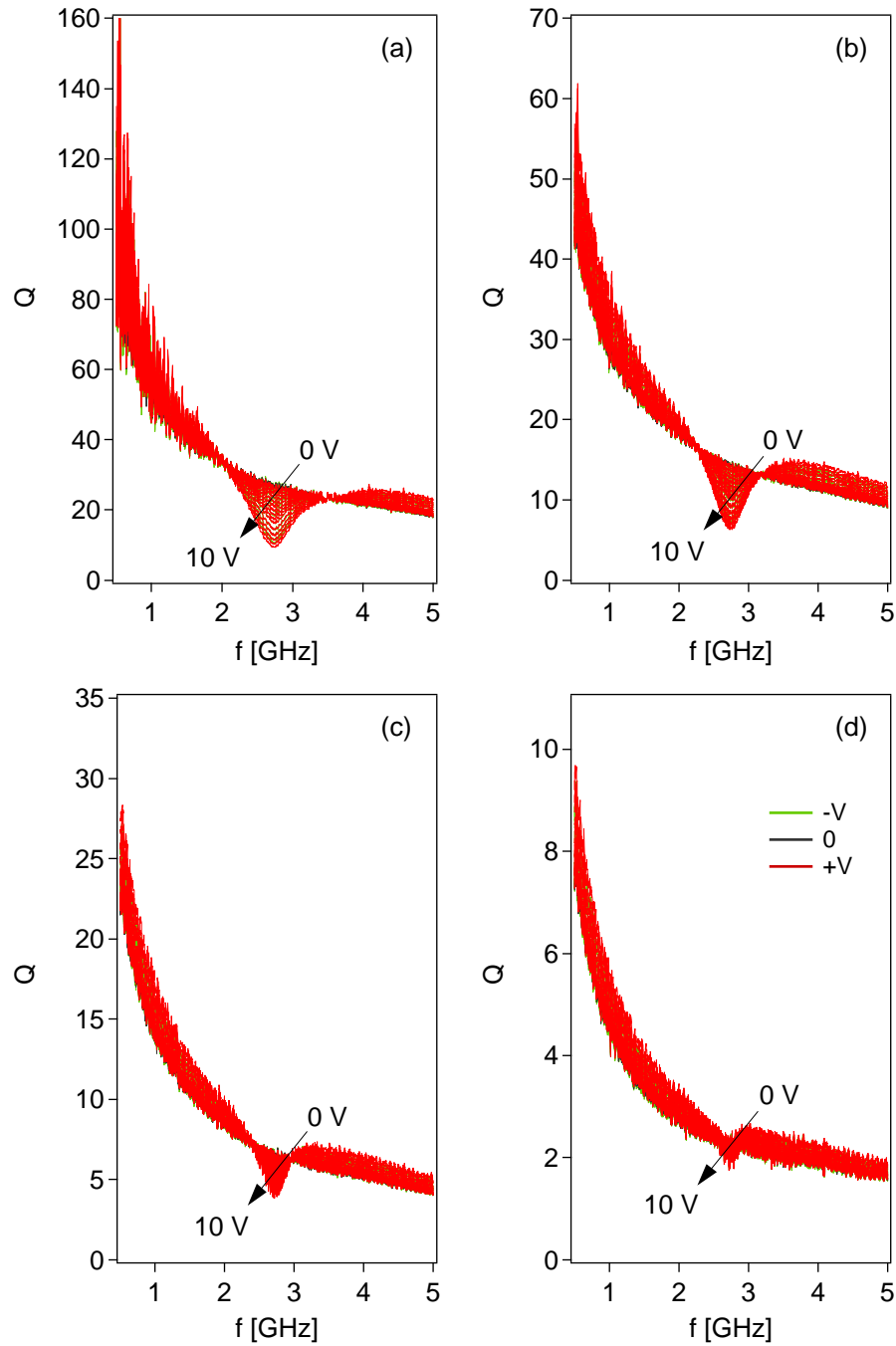


Abbildung 7.2.: Qf -Messung von 500 MHz bis 5 GHz mit anliegenden Steuerspannungen von 0 V bis ± 10 V. Die Seitenlänge der achteckigen Elektroden betragen 6 (a), 12 (b), 24 (c) und 48 (d) μm .

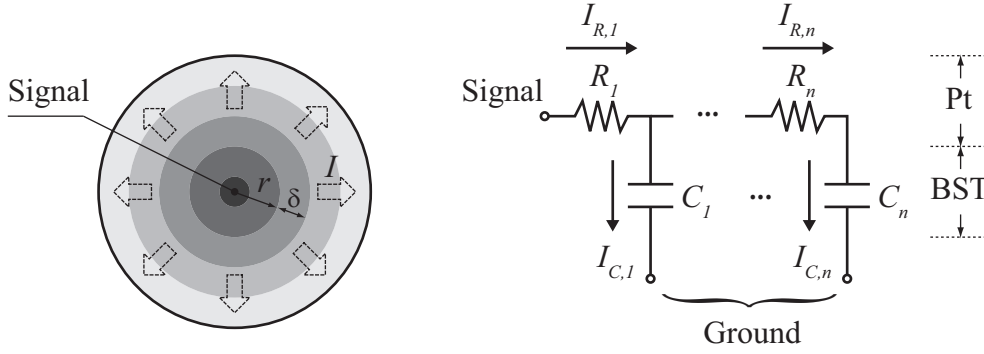


Abbildung 7.3.: Schematische Darstellung der Ausbreitung der Wechselströme in Elektroden: Draufsicht der inneren Pt-Elektrode (links) und das Ersatzschaltbild von Pt und BST (rechts). Zur Vereinfachung wird die Elektrode als ein Kreis dargestellt und in mehrere konzentrische Ringe aufgeteilt. Jeder Pt-Ring repräsentiert einen Widerstand R_n in dem Ersatzschaltbild und der Kondensator C_n entspricht der Kapazität der BST-Schicht unter der Fläche des Pt-Rings. r und δ sind der Radius und die Breite des Rings.

die innere Fläche der Pt-Elektrode als ein Kreis dargestellt. Da die Kontaktfläche der Messspitze (typischer Durchmesser $\leq 5 \mu\text{m}$) deutlich kleiner als die Elektrodenfläche ist, breitet sich der Wechselstrom vom Kontaktpunkt in der Mitte zum Rand der Elektrode aus, deren Richtung durch die Pfeile in der Abbildung angedeutet wird. Um die Verteilung des Stroms darzustellen, wird die Elektrode in eine Folge von konzentrischen Ringen aufgeteilt, wobei r_n und δ den Radius und die Breite des Rings bezeichnen. Ist die Elektrode mit sehr dünnen Ringen aufgeteilt, das heißt, die Anzahl der Ringe ist hoch, so nähert sich der Widerstand des Rings wie folgt

$$R_n = \rho \frac{l}{A} \approx \rho \frac{\delta}{2\pi r_n d_{\text{Pt}}}, \quad (7.2)$$

wobei ρ der spezifische Widerstand des Pt und d_{Pt} die Schichtdicke der Elektrode sind. Die Kapazität der BST-Schicht unter dem jeweiligen Ring ergibt sich aus der Fläche des Rings:

$$C_n \approx \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{2\pi r_n \delta}{d_{\text{BST}}}. \quad (7.3)$$

Unter Betrachtung des Widerstands der Pt-Elektrode R_n und der Kapazität der BST-Schicht C_n kann der BST-Kondensator mit solch einer partitionierten Struktur durch das Ersatzschaltbild in Abbildung 7.3 (rechts) beschrieben werden, wobei alle Widerstände (R_1 bis R_n) in Serie und alle Kondensatoren (C_1 bis C_n) parallel geschaltet sind.

7. Dielektrische Eigenschaften

Während sich der Wechselstrom in der Pt-Elektrode horizontal von der Mitte zum Rand ausbreitet, fließt zugleich ein Teil des Stroms, insbesondere bei Mikrowellenfrequenzen, vertikal vom oberen Kontakt „Signal“ durch die BST-Schicht zum unteren Kontakt „Ground“ (siehe Abschnitt 4.3). Die Verteilung des Stroms hängt von der Impedanz der jeweiligen Komponente ab. Unter Berücksichtigung der Ströme über den Kondensatoren (I_C) sollte der horizontale Strom in der Pt-Elektrode (I_R) kontinuierlich abnehmen. Das bedeutet, je weiter der Widerstand zur Mitte der Elektrode liegt, desto niedriger ist der Strom, der über diesen Widerstand fließt ($I_{R,1} > I_{R,2} \cdots > I_{R,n}$). Das heißt, der Strom verteilt sich ungleichmäßig über der Elektrode und die aktive Fläche schränkt sich in der Nähe der Mitte ein, wo der Strom konzentriert ist. Dieser Effekt wird bei hohen Frequenzen wesentlich stärker, da die Impedanz der Kondensatoren ($Z = 1/\omega C$), im Gegensatz zu der leichten Erhöhung der Widerstände aufgrund des *Skin-Effekts* [233], mit steigender Frequenz linear abnimmt. Bei Mikrowellenfrequenzen beträgt der Durchmesser der aktiven Fläche, je nach dem Schichtwiderstand der Pt-Elektrode und der Kapazität der BST-Schicht, bis zu einigen $10\ \mu\text{m}$ [234]. Wenn die Elektrode klein ist, wird die aktive Fläche somit wenig durch die Konzentration des Stroms beeinflusst. Im Gegensatz dazu ist der Einfluss der Reduktion der aktiven Fläche bei großen Elektroden wesentlich stärker. Für diese Elektroden tragen die Flächen am Rand bei hohen Frequenzen fast nicht mehr zur Kapazität bei. Deshalb weist die Kapazität der größeren Elektroden einen stärkeren Abfall mit steigender Frequenz auf.

Bei $f \approx 2,7\ \text{GHz}$ ist in Abbildung 7.1 und 7.2 eine akustische Resonanz sowohl in Cf - als auch in Qf -Kennlinien zu erkennen [235]. Die akustische Resonanz in BST-Dünnschichten unter angelegten elektrischen Spannungen ist auf die Elektrostriktion zurückzuführen. Diese Eigenschaft kann für die TFBAR-Technologie (engl. thin film bulk acoustic wave resonator) eingesetzt werden [236]. Wie in Abbildung 7.1 und 7.2 gezeigt, im Besonderen beim Gütefaktor Q , hängt die Amplitude der Resonanz offenbar nicht nur von der elektrischen Feldstärke, sondern auch von der Elektrodengröße ab. Je kleiner die Fläche ist, desto stärker ist die akustische Resonanz. Dies weist darauf hin, dass die Homogenität der BST-Schicht auch Einflüsse auf den piezoelektrischen Effekt hat.

Ähnlich wie die Kapazität, nimmt der Gütefaktor mit steigender Frequenz ab, wie Abbildung 7.2 zeigt. Dieser Abfall ist auf die Frequenzabhängigkeit der metallischen Verluste der Elektroden zurückzuführen. Zudem weisen die Gütefaktoren eine erheb-

liche Variation zwischen verschiedenen Elektrodengrößen. Je größer die Elektrode ist, desto niedriger ist Q . Dies gibt den Hinweis, dass der Gütefaktor eine starke Abhängigkeit von der Kapazität besitzt. Wie in Abschnitt 3.4.2 vorgestellt, kann ein BST-Kondensator als ein reiner Kondensator C mit einem Parallelwiderstand R_P und einem Serienwiderstand R_S mit dem Ersatzschaltbild von Abbildung 3.7 (d) betrachtet werden. Die zwei Widerstände führen beide zu Verlusten, wobei in unterschiedlichen Frequenzbereichen einer deutlich überwiegen kann. Da sich der Bauteil-Gütefaktor durch den Quotient des Imaginärteils jX und Realteils R der Impedanz berechnen lässt, kann er von Gleichung 3.5-3.7 abgeleitet werden:

$$\text{Serien} \quad Q_S = -\frac{X_C}{R_S} = \frac{1}{R_S \omega C}, \quad (7.4)$$

$$\text{Parallel} \quad Q_P = -\frac{R_P}{X_C} = R_P \omega C, \quad (7.5)$$

wobei $X_C = -1/\omega C$ mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ ist.

Bei niedrigen Frequenzen ist der metallische Verlust vernachlässigbar und der Widerstand des Bauteils R_P , oder mit anderen Worten der Leckstrom, spielt eine bedeutende Rolle für den Bauteil-Gütefaktor Q_P . Im Mikrowellenbereich nimmt allerdings die Wechselfeld-Leitfähigkeit der BST-Kondensatoren mit der Frequenz schnell ab und der Parallelwiderstand R_P ist für den Gütefaktor nicht mehr entscheidend. In dem Fall dominiert der metallische Verlust, welcher durch den Serienwiderstand R_S symbolisiert ist. Dabei handelt es sich um einen sehr geringen Widerstand, denn die metallischen Elektroden bieten in der Regel eine gute elektrische Leitfähigkeit. Da die Pt-Schichten aller Proben zeitgleich abgeschieden wurden, sollten alle Elektroden eine nahezu gleiche Schichtdicke haben. Das bedeutet, dass der Schichtwiderstand der Elektroden für alle Kondensatoren nahezu gleich ist. Demzufolge kann die Variation des Gütefaktors durch den Größeneinfluss der Elektroden bzw. Kapazitäten erklärt werden, da Q_S umgekehrt proportional zu C ist.

Die CV - und QV -Kennlinien bei $f = 1 \text{ GHz}$ und $f = 5 \text{ GHz}$, die aus der Kapazität-Frequenz-Messung extrahiert wurden, sind in Abbildung 7.4 gezeigt. Ein quantitativer Vergleich zwischen den Kondensatoren mit unterschiedlichen Elektrodengrößen in Bezug auf Kapazität, Steuerbarkeit, Gütefaktor und Qualitätsfaktor sind anschließend in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

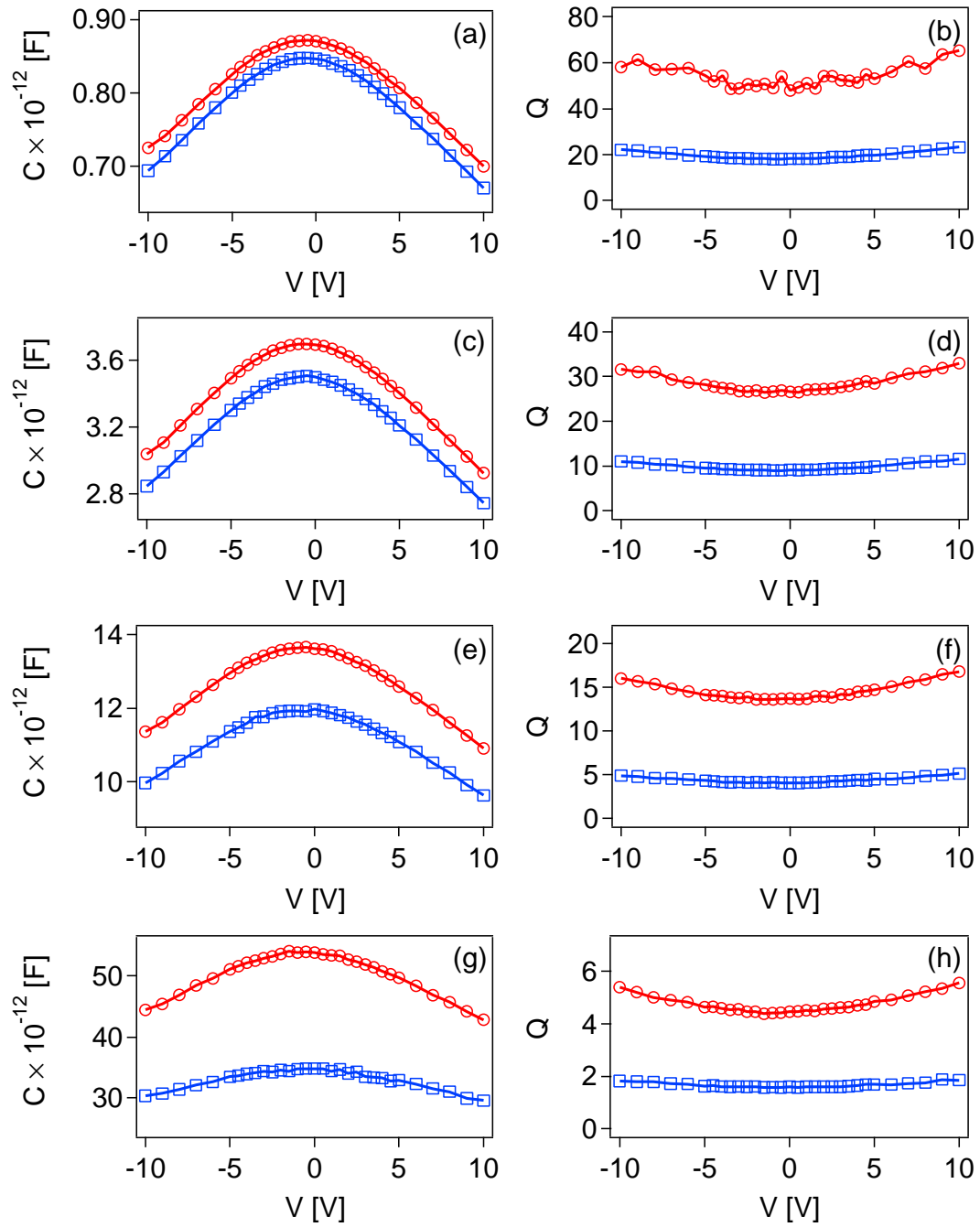


Abbildung 7.4.: CV - (links) und QV - (rechts) Kennlinien bei 1 GHz und 5 GHz gemessen von Elektroden mit zunehmender Seitenlänge: 6 (a,b), 12(c,d), 24 (e,f) und 48 (g,h) μm .

Die ungesteuerten Kapazitäten $C(0V, 1G)$ bei $f = 1 \text{ GHz}$ hängen linear von den Flächen bzw. Seitenlängen ab, was auf eine lateral homogene relative Permittivität sowie Schichtdicke hindeutet. Deshalb können die intrinsischen Eigenschaften der BST-Schicht als die Ursache der Variation der Bauteil-Eigenschaften in Abhängigkeit der Elektrodengröße ausgeschlossen werden. Alle Kondensatoren weisen eine Abnahme der Kapazität mit steigender Frequenz auf, wobei sich die relative Abnahme ΔC von 2,3 % bei $a = 6 \mu\text{m}$ auf 35,5 % bei $a = 48 \mu\text{m}$ rasant erhöht. Dies zeigt, dass die Kondensatoren mit großen Kapazitäten einen viel stärkeren Abfall gegenüber den Kondensatoren mit kleinen Kapazitäten aufweisen. Zudem ist auch der Größeneinfluss auf die Steuerbarkeit zu erkennen. Während sich die Steuerbarkeit unter einer Steuerspannung von 10 V bei $f = 1 \text{ GHz}$ ($\tau(10V, 1G)$) nicht deutlich unterscheiden lassen, sinkt $\tau(10V, 5G)$ von 18,5 % bei $a = 6 \mu\text{m}$ auf 14,1 % bei $a = 48 \mu\text{m}$.

Tabelle 7.1.: Zusammenfassung der ungesteuerten Kapazität $C(0V)$ und Steuerbarkeit $\tau(10V)$ sowie des durchschnittlichen Gütefaktors \bar{Q} und Qualitätsfaktors η bei 1 und 5 GHz von Elektroden mit zunehmender Seitenlänge a .

a	$[\mu\text{m}]$	6	12	24	48
$C(0V, 1G)$	$[\text{pF}]$	0,87	3,70	13,7	54,0
$C(0V, 5G)$	$[\text{pF}]$	0,85	3,50	12,0	34,8
ΔC	$[\%]$	2,3	5,4	12,4	35,5
$\tau(10V, 1G)$	$[\%]$	18,4	18,9	19,7	18,5
$\tau(10V, 5G)$	$[\%]$	18,5	18,8	17,5	14,1
$\bar{Q}(1G)$		55	28	14	5
$\bar{Q}(5G)$		20	10	5	2
$\eta(1G)$		920	529	296	93
$\eta(5G)$		370	188	88	28

Eine ausgeprägte Abhängigkeit des Gütefaktors von der Kapazität wird im gesamten Frequenzbereich beobachtet. Von $a = 6 \mu\text{m}$ bis zu $a = 48 \mu\text{m}$, sowohl bei 1 GHz als auch bei 5 GHz, nimmt Q um etwa eine Größenordnung ab. Allerdings verhält sich der Gütefaktor nicht direkt umgekehrt proportional zur Kapazität, wie nach Gleichung 7.4 vorhergesagt, da C von $a = 6 \mu\text{m}$ zu $a = 48 \mu\text{m}$ um einen Faktor zwischen 62 bei 1 GHz und 41 bei 5 GHz zunimmt. Eine mögliche Ursache dafür wäre, dass das Modell mit nur einem Serienwiderstand R_S zu einfach ist, um das System zu beschreiben. Letztendlich sollen die Material- sowie Grenzflächeneigenschaften,

7. Dielektrische Eigenschaften

selbst bei hohen Frequenzen, auch noch eine Rolle spielen und der gesamte Bauteil-Gütefaktor lässt sich durch die Kombination beider Effekte besser repräsentieren:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_P} + \frac{1}{Q_S}. \quad (7.6)$$

Wenn hierbei Q_P einen gewissen Beitrag auch im GHz-Bereich zum gesamten Gütefaktor leistet, aber sich relativ wenig mit der Frequenz verändert, dann ist die Variation von Q nicht mehr linear zu Q_S . Das bedeutet, dass der gesamte Gütefaktor eine geringere Abhängigkeit von der Kapazität aufweisen sollte. Außerdem könnte der Serienwiderstand R_S auch von der Elektrodengröße abhängig sein – je größer die Seitenlänge bzw. die Fläche der Elektrode ist, desto geringer ist der Widerstand. Dieser Effekt kompensiert zum Teil die Zunahme der Kapazität und verringert ebenfalls die Abhängigkeit des Gütefaktors von der Elektrodengröße.

Der durch Gleichung 2.11 definierte Qualitätsfaktor η dient als ein guter Maßstab für den Vergleich der dielektrischen Eigenschaften und verdeutlicht den Unterschied zwischen den verschiedenen Elektrodengrößen. Durch die Untersuchung der Größeneinflüsse wird deutlich, dass die Elektrodengröße und die Kapazität des Kondensators eine beträchtliche Bedeutung für die Bauteil-Eigenschaften, genauer gesagt für die Frequenzabhängigkeit der Kapazität sowie für die Steuerbarkeit und den Gütefaktor, haben. Das ist einer der Gründe dafür, dass Kondensatoren mit BST-Dickschichten (typ. $d = 1 - 10 \mu\text{m}$) in der Regel einen höheren Gütefaktor gegenüber BST-Dünnschichten aufweisen [172, 183]. Durch die höheren Schichtdicken und die interdigitale Elektrodengeometrie weisen die Dickschichten eine geringe Kapazität auf (typ. $C < 1 \text{ pF}$) [172, 237], die teilweise zum höheren Q führt.

Die Simulationen des Gütefaktors bei $V = 0$ für verschiedene Elektrodengröße ist in Abbildung 7.5 (a) dargestellt. Dabei wird das Modell mit der Kombination von Serien- und Parallelwiderstand nach Gleichung 7.4-7.6 verwendet. Der simulierte Serienwiderstand R_S liegt zwischen $0,4 \Omega$ und $2,1 \Omega$ für die verschiedenen Pt-Elektroden mit einer Schichtdicke von 150 nm , während der Parallelwiderstand R_P $10^{10} \Omega$ für die BST-Schicht festgesetzt wurde. Die Simulationen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung bei $f \gtrsim 3 \text{ GHz}$ mit den Messungen, während bei niedrigen Frequenzen erhebliche Abweichungen zu erkennen sind. Eine der möglichen Ursachen kann die Annahme des konstanten frequenzunabhängigen Widerstands für Pt und BST bei der Simulation sein.

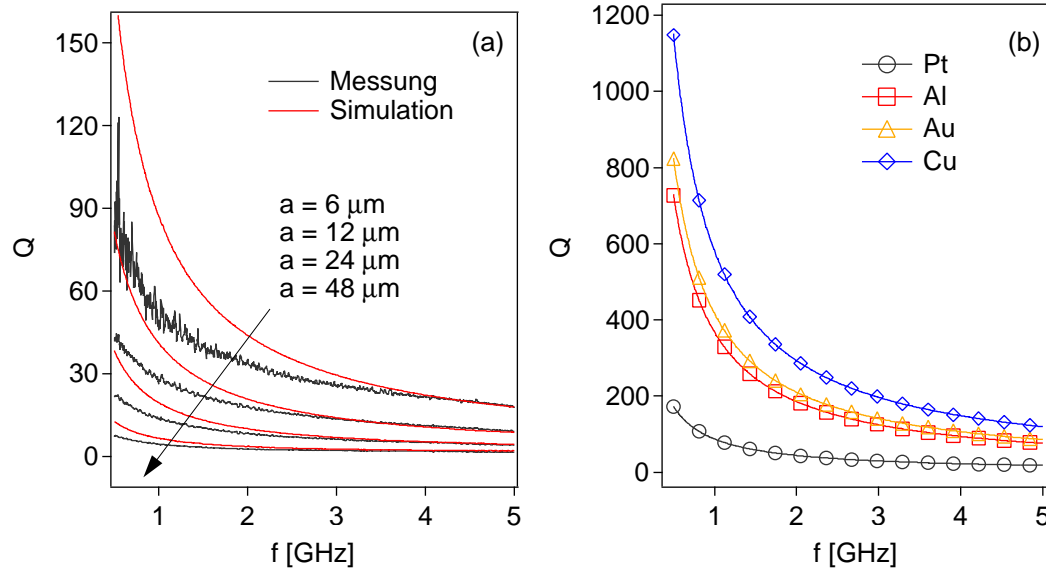


Abbildung 7.5.: Simulationen des Gütefaktors bei $V = 0$ für verschiedene Elektrodengrößen der Pt-Elektrode (a) und für verschiedene Metalle mit einer Elektrodengröße von $a = 6 \mu\text{m}$. Der Gütefaktor wird gemäß Gleichung 7.4-7.6 mit den elektrischen Leitfähigkeiten aus Tabelle 2.1 berechnet.

Durch diese Simulation wird eine Abschätzung des Bauteil-Gütefaktors bei hohen Frequenzen unter Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit der Elektroden ermöglicht. In Abbildung 7.5 (b) sind die simulierten Werte für verschiedene Metalle dargestellt, wobei die Messungen von Pt als Referenz genommen wurden. Bei $f < 2 \text{ GHz}$ sind die Gütefaktoren aufgrund der hohen Abweichung der Simulationen nicht realistisch. Bei $f > 3 \text{ GHz}$ können die simulierten Werte, wie in Abbildung 7.5 (a) gezeigt, auf die möglichen erzielbaren Gütefaktoren hinweisen. Dabei wird allerdings nur der Einfluss der Leitfähigkeit der Elektrode betrachtet und der Einsatz solcher Metalle als Elektroden kann durch schlechte Kontakteigenschaften an der BST/Metall-Grenzfläche verhindert werden [89]. Durch dieses Beispiel wird jedoch gezeigt, dass höhere Bauteil-Gütefaktoren der BST-Kondensatoren durch die Verwendung von Metallen mit höheren Leitfähigkeiten erzielt werden könnten.

Die BST-Dünnschichtkondensatoren mit kleinen Kapazitäten weisen deutlich bessere dielektrische Eigenschaften auf. Einer weiteren Reduktion der Kapazität durch eine Verkleinerung der inneren achteckigen Elektroden stehen zurzeit jedoch Schwierigkeiten in der Umsetzung beim Lift-Off-Prozess und der Kontaktierung entgegen. Abhilfe könnten alternative Bauteil-Geometrien liefern. Eine Möglichkeit ist durch

7. Dielektrische Eigenschaften

die Strukturierung der Elektroden und der BST-Schicht mit Hilfe von Lift-Off-Prozessen und reaktivem Ionenätzen gegeben. Zwei Beispiele solcher Geometrien sind in Abbildung 7.6 gezeigt.

Im Vergleich zu der vorherigen Geometrie verfügen diese Strukturen über eine noch kleinere Kapazität, da weder die obere noch die untere Elektrode über die Kapazität entscheidet, sondern die überlappende Fläche der beiden. Beide Elektroden sind mit einer breiten Leiterbahn nach außen verbunden, durch die der Kondensator mit geringem Aufwand kontaktiert werden kann. Der Nachteil dieser Strukturen ist, dass der Prozess mehrere Schritte umfasst und die Schritte, insbesondere das reaktive Ionenätzen, zu negativen Einflüssen auf die Schichteigenschaften führen könnten. Deshalb muss zunächst eine sorgfältige Optimierung des Prozesses erreicht werden, um einen stabilen und reproduzierbaren Messaufbau zu erhalten. Solch eine Prozessoptimierung wurde aufgrund der begrenzten Zeit innerhalb dieser Arbeit nicht vollständig durchgeführt.

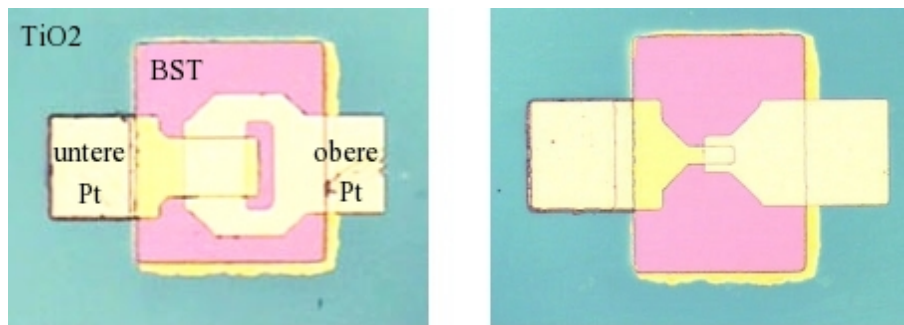


Abbildung 7.6.: Draufsicht von zwei BST-Dünnschichtkondensatoren mit strukturierten oberen und unteren Pt-Elektroden. Die Dimension der BST-Schicht in beiden Abbildungen beträgt $115 \times 156 \mu\text{m}$.

7.2. Dielektrische Eigenschaften mit Al_2O_3 -Zwischenschicht

Die Grenzflächenuntersuchung und die elektrische Charakterisierung, die in den vorherigen beiden Kapiteln beschrieben sind, zeigen, dass die geringere Barrierenhöhe des oberen Kontakts einer Pt/BST/Pt-Struktur einen hohen Leckstrom verursacht und die Einführung einer hoch isolierenden Al_2O_3 -Zwischenschicht die Injektion der Elektronen über diesen Kontakt wesentlich blockieren kann, was zu einem viel geringeren Leckstrom führen wird. In diesem Abschnitt wird nun die Untersuchung der

Korrelation von elektrischen und dielektrischen Eigenschaften der BST-Schicht und deren Modifizierung durch Al_2O_3 -Zwischenschichten präsentiert, in Bezug sowohl auf den Gütefaktor als auch auf die Kapazität und Steuerbarkeit.

7.2.1. Gütefaktor

Abbildung 7.7 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen dem Leckstrom und dem Gütefaktor für einen Pt/BST/Pt-Kondensator bei $f = 1 \text{ MHz}$. Vor dem Auslagern in Sauerstoff führt der hohe Leckstrom über den oberen BST/Pt-Kontakt direkt zu einem drastischen Abfall des Gütefaktors bei $V \leq -10 \text{ V}$, während der Gütefaktor bei geringen bzw. positiven Spannungen nahezu konstant bleibt. Nach dem Auslagern in Sauerstoff verbessert sich der Gütefaktor im gesamten Spannungsbereich [127], teilweise aufgrund des verringerten Leckstroms, wobei ein Wendepunkt der Gütefaktor-Kennlinie bei hohen negativen Spannungen immer noch zu erkennen ist. Eine weitere Erhöhung der Spannung wird sicherlich zu einem stärkeren Abfall von Q führen. Die Variation des Gütefaktors mit der Spannung im Bereich von geringen Leckströmen resultiert aus dessen umgekehrten Proportionalität zur relativen Permittivität ($Q_i = 1/\tan \delta_i \propto 1/\epsilon_r$) [1]. Das bedeutet, je geringer der Leckstrom ist, desto stärker hängt der Gütefaktor von den intrinsischen dielektrischen Verlusten ab. Durch diese Messungen werden der Einfluss des Leckstroms auf den Gütefaktor und das Wechselspiel zwischen intrinsischen und extrinsischen Effekten verdeutlicht.

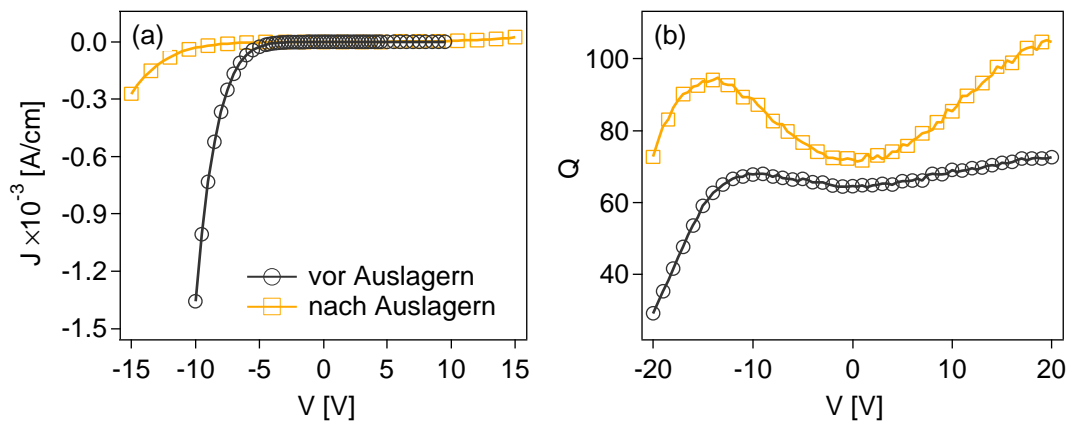


Abbildung 7.7.: IV - und QV -Kennlinien ($f = 1 \text{ MHz}$) eines Pt/BST/Pt-Kondensators vor (a) und nach Auslagern in Sauerstoff.

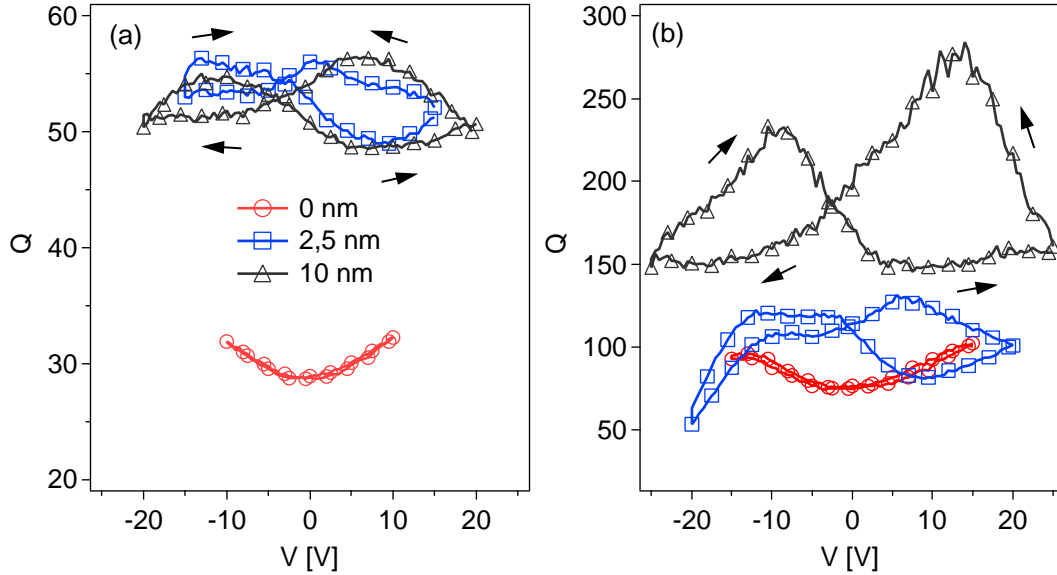


Abbildung 7.8.: QV -Kennlinien der BST-Kondensatoren mit und ohne Al₂O₃-Barrierschicht vor (a) und nach (b) Auslagern in Sauerstoff bei $f = 1$ MHz. Die Pfeile deuten den Verlauf der Hysterese an und die Schichtdicke des BST beträgt etwa 260 nm.

Da die Einführung der Al₂O₃-Barrierschicht den Leckstrom reduzieren kann, wie die elektrischen Messungen zeigen, ist zu erwarten, dass die Gütefaktoren, zumindest bei mittleren Frequenzen, bei denen der Leckstrom einen beträchtlichen Einfluss auf Q hat, durch die Al₂O₃-Schicht verbessert werden können. Die dielektrischen Eigenschaften der in Abschnitt 6.2.1 präsentierten Proben wurden bei $f = 1$ MHz mittels Impedanz-Analyse charakterisiert. Die QV -Kennlinien sind in Abbildung 7.8 dargestellt. Die Untersuchung der Kapazität und Steuerbarkeit wird im nächsten Abschnitt beschrieben. Zur besseren Anschaulichkeit werden hierbei alle dielektrische Messungen bei einem Spannungsdurchlauf von $V_{\max} \rightarrow -V_{\max} \rightarrow V_{\max}$ gezeigt.

Die ungeheizten BST-Kondensatoren mit oder ohne Al₂O₃-Zwischenschichten weisen, wie in Abbildung 7.8 (a) gezeigt, im Allgemeinen einen niedrigen Gütefaktor auf, wobei die Proben mit 2,5 bzw. 10 nm Al₂O₃-Schicht \bar{Q} von etwa 55 gegenüber der Probe ohne Al₂O₃-Schicht von etwa 30¹ haben. Die QV -Kennlinie der Probe ohne Al₂O₃ zeigt eine klassische umgekehrte Proportionalität des Gütefaktors zur

¹Die BST-Schicht von Abbildung 7.7 wurde mit einem Substrat-Target-Abstand $d = 5$ cm abgeschieden, während die Schicht von Abbildung 7.8 mit $d = 6,0$ cm. Dies ist für die unterschiedlichen Gütefaktoren ursächlich.

Kapazität des BST in Abhängigkeit der Steuerspannung. Die Kennlinie zeigt keine Hysterese. Im Gegensatz dazu, weisen die QV -Kennlinien der Proben mit Al_2O_3 eine eindeutige Hysterese auf, die auf die Hysterese der CV -Kennlinie zurückzuführen ist (siehe z. B. Abbildung 7.9 (c,f)). Die Größe der Hysterese nimmt mit steigender Schichtdicke des Al_2O_3 zu. Die Diskussion über die Hysterese wird in Abschnitt 7.3 gegeben. Obwohl die Verbesserung des Gütefaktors vor dem Auslagern in Sauerstoff nicht sehr ausgeprägt ist, ist eine bemerkbare Erhöhung durch die Einführung der Al_2O_3 -Schicht zu erkennen.

Der Gütefaktor hat sich nach dem Auslagern in Sauerstoff² deutlich verändert, wie Abbildung 7.8 (b) zeigt: (1) \bar{Q} von der Probe ohne Al_2O_3 erhöht sich von ungefähr 30 auf 80, wobei ein Wendepunkt der QV -Kennlinie bei $V \approx -15$ V auftritt, welcher auf einen steigenden Leckstrom hindeutet. (2) die Probe mit 2,5 nm Al_2O_3 weist bei $V \geq -15$ V einen Gütefaktor von etwa 120 auf, während Q bei $V \leq -15$ V rasant auf 50 abfällt, welcher sogar den Gütefaktor der Probe ohne Al_2O_3 unterschreitet. Dafür ist die durch die dünne Al_2O_3 -Schicht verursachte Ladungsträgerinjektion ursächlich, denn der Leckstrom der Probe mit 2,5 nm Al_2O_3 ist nach dem Auslagern in diesem Spannungsbereich größer als der Leckstrom der Probe ohne Al_2O_3 , wie in Abbildung 6.5 im vorherigen Kapitel gezeigt. Es wird also eine gute Übereinstimmung von elektrischen und dielektrischen Messungen vorgefunden. (3) \bar{Q} von der Probe mit 10 nm Al_2O_3 zeigt die stärkste Verbesserung von 55 vor Auslagern auf nahezu 200 nach Auslagern. Die QV -Kennlinie zeigt im gesamten Spannungsbereich keinen Abfall, jedoch eine ausgeprägte Hysterese, bei der Q mit der Spannung zwischen einem Maximalwert von zirka 290 und einem Minimalwert von 150 variiert.

Der drastische Abfall des Gütefaktors bei hohen Spannungen sollte im Prinzip auch bei den ungeheizten Proben, die keine oder eine dünne Al_2O_3 -Schicht haben, auftreten. Solch ein Verhalten ist allerdings in Abbildung 7.8 (a) nicht zu sehen, denn die QV -Messung für die beiden Proben wurde innerhalb eines relativ kleinen Spannungsbereichs durchgeführt. Aufgrund der hohen Leckströme wurde beobachtet, dass die Proben bei erhöhten Spannungen wegen elektrischem Durchbruch schnell zerstört werden, bevor der Abfall in den QV -Kennlinien erscheint.

²Die Bedingungen der thermischen Behandlung sind in Abschnitt 6.1.1 angegeben.

7.2.2. Kapazität und Steuerbarkeit

Die dielektrische Charakterisierung zeigt eine erhebliche Änderung der Kapazität bei den BST-Kondensatoren mit Al_2O_3 -Zwischenschicht bei angelegter Spannung. In Abbildung 7.9 sind die entsprechenden CV -Kennlinien in Abhängigkeit der Schichtdicke des Al_2O_3 dargestellt.

Die Messungen zeigen eine deutliche Reduzierung der Kapazität mit steigender Schichtdicke des Al_2O_3 . Da die BST-Schichten alle mit denselben Bedingungen hergestellt wurden, sollte die Permittivität des BST für alle drei Proben nahezu gleich sein. Daher ist die Reduzierung der Kapazität lediglich auf die Einführung der Al_2O_3 -Schicht zurückzuführen. Neben der Kapazität unterscheiden sich die CV -Kennlinien auch in der Hysterese. Die Probe ohne Al_2O_3 weist eine leichte Hysterese zwischen dem Vorlauf und Rücklauf der Spannung in der Nähe von $V = 0$ auf. Die Hysterese könnte bei der Pt/BST/Pt-Struktur im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Barrierenhöhen am oberen und unteren Kontakt stehen (siehe Abschnitt 6.1) und durch ionisierte Grenzflächendefekte, z. B. Sauerstoffleerstellen, verursacht werden. Die Defekte führen zu einer Raumladungszone und wirken wie ein Grenzflächenkondensator, dessen Kapazität vom anliegenden elektrischen Feld abhängt. Da die Defektkonzentrationen am oberen und unteren BST/Pt-Kontakt unterschiedlich sind, weisen sie beim Vorlauf und Rücklauf, je nachdem welcher Kontakt unter Sperrspannung ist, eine unterschiedlich große Kapazität auf [238]. Durch Heizen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre ist eine deutliche Abnahme der Hysterese zwischen Abbildung 7.9 (a) und (b) zu sehen, was darauf hinweist, dass diese in einem engen Zusammenhang mit den Kontakteigenschaften steht. Im Gegensatz dazu ist die Hysterese bei Proben mit Al_2O_3 , insbesondere bei der Probe mit 10 nm Al_2O_3 , wesentlich ausgeprägter und die Größe der Hysterese ist wenig durch das Auslagern in Sauerstoff beeinflusst. Darin unterscheidet sie sich von der oben erwähnten Hysterese. Die Hysterese mit Al_2O_3 wird einer Aufladung der BST/ Al_2O_3 -Grenzfläche zugeschrieben. Detaillierte Untersuchung und Diskussion darüber werden in Abschnitt 7.3 beschrieben. Aufgrund der verringerten relativen Permittivität des BST durch Relaxation der Gitterspannung, zeigen alle Proben nach der thermischen Behandlung kleinere Kapazitäten, die mit der Änderung der QV -Kennlinien in Abbildung 7.8 gut übereinstimmen (siehe Diskussion in Abschnitt 7.2.3).

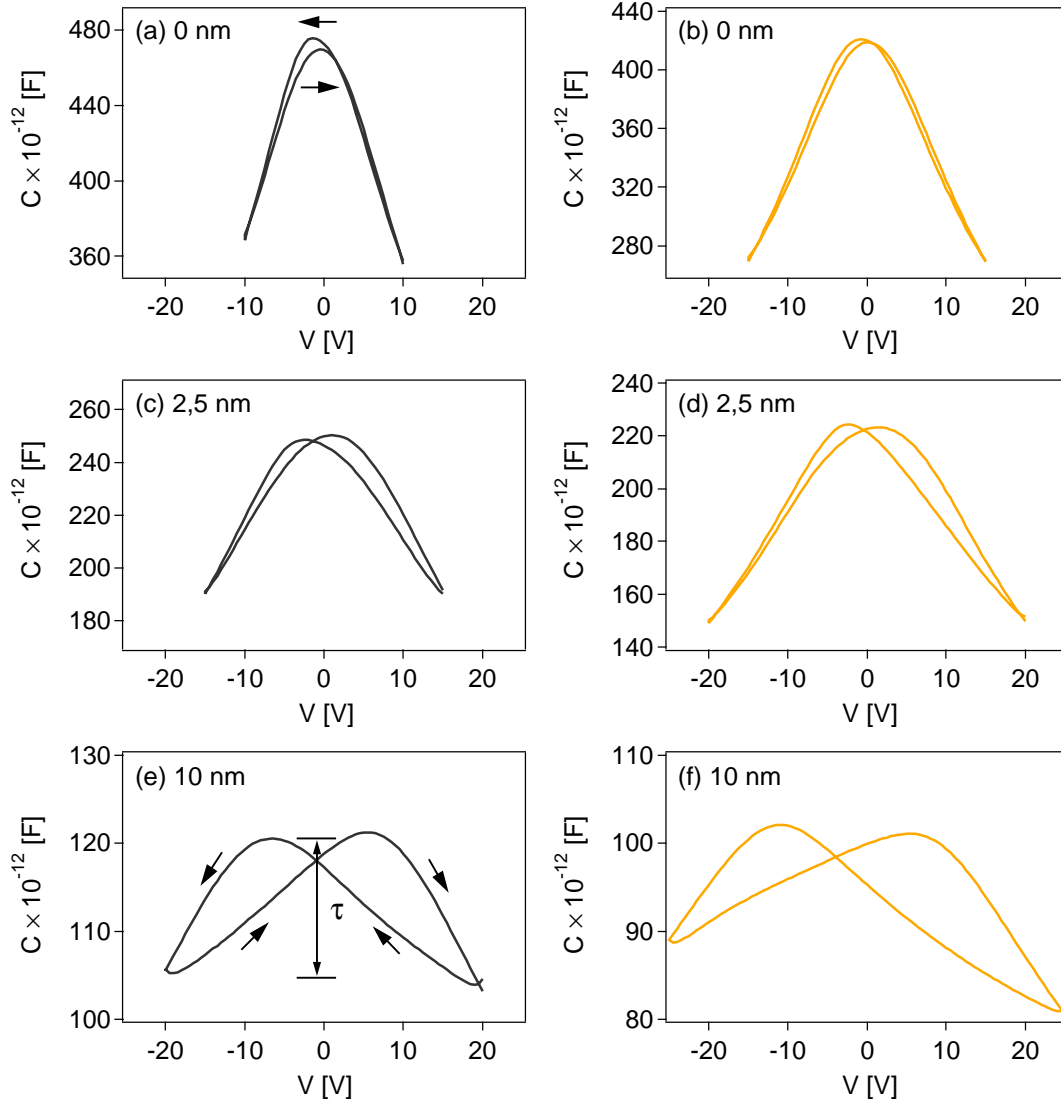


Abbildung 7.9.: *CV*-Kennlinien der BST-Kondensatoren mit 0 (a,b), 2,5 (c,d) und 10 nm (e,f) Al_2O_3 -Barrierschicht vor (links) und nach (rechts) Auslagern in Sauerstoff bei $f = 1 \text{ MHz}$. Die Pfeile deuten den Verlauf der Hysterese an und die Steuerbarkeit τ wird aufgrund der Hysterese vom Mittelwert der maximalen und minimalen Kapazität ermittelt.

7. Dielektrische Eigenschaften

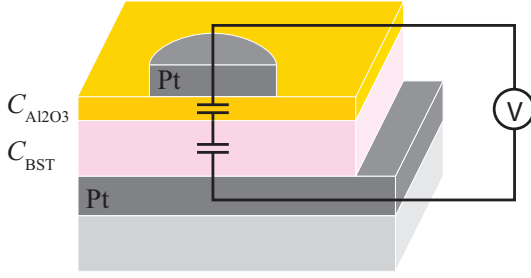


Abbildung 7.10.: Schematische Darstellung des Modells mit zwei Serienkondensatoren: C_{BST} von der BST-Schicht und $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ von der Al_2O_3 -Schicht.

Bei einer Parallelplattenstruktur, wie in Abbildung 7.10 dargestellt, können die BST-Schichten mit einer Al_2O_3 -Zwischenschicht als ein System aus zwei Kondensatoren in einer Serienschaltung betrachtet werden, in dem die BST-Schicht über eine viel höhere Permittivität gegenüber der Al_2O_3 -Schicht verfügt. Bei beiden Kondensatoren lässt sich die Kapazität gemäß Gleichung 2.4 beschreiben und die gesamte Größe ergibt sich aus

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{BST}}} + \frac{1}{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}. \quad (7.7)$$

Um zu prüfen, ob das Modell mit zwei Serienkondensatoren den Schichtstapel von BST und Al_2O_3 beschreiben kann, werden die maximale Kapazität C_{max} verschiedener Proben nach obiger Gleichung berechnet. Das Ergebnis ist in Tabelle 7.2 angegeben.

Tabelle 7.2.: Parameter für die Simulation der BST-Kondensatoren mit dem Serienkondensator-Modell. $C_{\text{BST, sim}}$, $C_{\text{Al}_2\text{O}_3, \text{sim}}$ und C_{sim} sind die simulierten Kapazitäten der jeweiligen BST-Schicht, Al_2O_3 -Schicht und des gesamten Schichtstapels. C_{mess} ist die experimentell gemessene gesamte Kapazität. Für die zwei Proben mit Al_2O_3 sind $\epsilon_{\text{r, BST}}$ und $C_{\text{BST, sim}}$ von der Probe ohne Al_2O_3 abgeleitet.

Probe		1	2	3
d_{BST}	[nm]	260	260	260
$d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	[nm]	0	2,5	10
$\epsilon_{\text{r, BST}}$		440	440	440
$\epsilon_{\text{r, Al}_2\text{O}_3}$			6	6
$C_{\text{BST, sim}}$	[pF]	470	470	470
$C_{\text{Al}_2\text{O}_3, \text{sim}}$	[pF]		667	167
C_{sim}	[pF]	470	276	123
C_{mess}	[pF]	475	250	120

Die relative Permittivität $\varepsilon_{\text{r,BST}}$ der BST-Schicht wird von der gemessenen Kapazität der Probe ohne Al_2O_3 abgeleitet. Da die BST-Schichten aller Proben unter gleichen Bedingungen mit gleicher Depositionsdauer hergestellt wurden, wird angenommen, dass die Kapazität der BST-Schicht für alle drei Proben gleich ist. Die simulierten gesamten Kapazitäten C_{sim} für die Proben mit 2,5 bzw. 10 nm Al_2O_3 zeigen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Kapazitäten C_{mess} , was darauf hinweist, dass zwischen BST und Al_2O_3 eine scharfe Grenzfläche besteht und das Serienkondensator-Modell für den BST/ Al_2O_3 -Schichtstapel angewandt werden kann. Die angenommene relative Permittivität für Al_2O_3 ist hierbei etwas niedriger als die typischen Größen von Al_2O_3 -Keramiken oder kristallinen Schichten ($\varepsilon \approx 7 - 10$) [68]. Der Unterschied stammt wahrscheinlich von der amorphen Kristallstruktur der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten. Eine direkte Bestimmung der Permittivität der Al_2O_3 -Schicht ist allerdings nicht gelungen, da die Depositionsrate für Al_2O_3 zu gering war und keine ausreichende Schichtdicke für die Kapazitätsmessung erreicht werden konnte.

Laterale Inhomogenitäten der Permittivität und Schichtdicke sowie die Oberflächenrauigkeit können auch zu Abweichungen zwischen den simulierten und gemessenen Werten führen. Deshalb sind die Fehler der Simulation in einem realistischen Bereich. Dieses Modell bietet eine gute Abschätzung für die gesamte Kapazität des Schichtstapels und ermöglicht eine explizite Analyse der elektrischen Feldverteilung in den Schichten.

Obwohl die Kapazität und Steuerbarkeit der BST-Kondensatoren mit der Al_2O_3 -Schicht deutlich vermindert sind, ist keine Änderung bzw. Absetzung der dielektrischen Eigenschaft des BST notwendig, um das Verhalten zu erklären. Die scheinbare Reduktion der Steuerbarkeit liegt ausschließlich daran, dass ein beträchtlicher Anteil der Steuerspannung, aufgrund der niedrigen Permittivität, über die Al_2O_3 -Schicht abfällt und die Spannung über der BST-Schicht wird, wie die im Folgenden beschriebene Berechnung zeigt, dementsprechend verringert.

In Abbildung 7.11 wird illustriert, wie die Kapazitäten der jeweiligen Schichten aus den CV-Messungen bestimmt werden können und die nominelle Steuerbarkeit des BST charakterisiert wird.

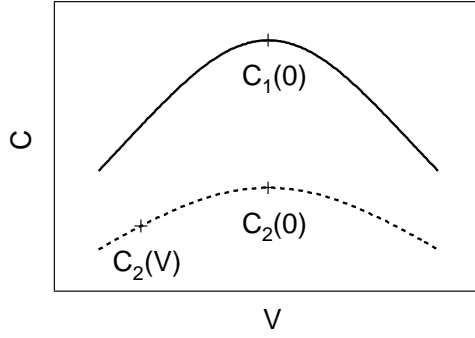


Abbildung 7.11.: Illustration der Simulation der nominellen Steuerbarkeit. Die durchgezogene Linie repräsentiert die CV -Kennlinie eines BST-Kondensators ohne Al_2O_3 , während die gestrichelte Linie mit Al_2O_3 .

Die Kapazität $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ der Al_2O_3 -Schicht bei $V = 0$ ergibt sich aus

$$C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \left(\frac{1}{C_2(0)} - \frac{1}{C_1(0)} \right)^{-1}, \quad (7.8)$$

wobei $C_1(0)$ und $C_2(0)$ die Kapazität des BST-Kondensators ohne bzw. mit Al_2O_3 sind. Da Al_2O_3 ein lineares Dielektrikum (siehe Abbildung 2.1) ist, ist seine relative Permittivität nicht feldabhängig und demzufolge bleibt $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ im gesamten Spannungsbereich konstant. Mit diesem Ansatz kann die Kapazität $C_{\text{BST}}(V)$ der BST-Schicht bei angelegter Spannung V berechnet werden

$$C_{\text{BST}}(V) = \left(\frac{1}{C_2(V)} - \frac{1}{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \right)^{-1}, \quad (7.9)$$

wobei $C_2(V)$ die gemessene gesamte Kapazität des BST/ Al_2O_3 -Schichtstapels bei angelegter Spannung V ist. Durch die Kenntnis der Kapazität der jeweiligen Schichten kann der Anteil der Steuerspannung, der über die BST-Schicht abfällt, berechnet werden

$$V_{\text{BST}} = V \frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{Al}_2\text{O}_3} + C_{\text{BST}}}, \quad (7.10)$$

welche der effektiven Spannung, die die Steuerbarkeit

$$\tau_{\text{mess}} = \frac{C_2(V) - C_2(0)}{C_2(0)} \quad (7.11)$$

erzeugt, entspricht. Dann kann die nominelle Steuerbarkeit τ_{soll} unter $V = V_{\text{BST}}$ von der CV -Kennlinie der nicht von Al_2O_3 abgedeckten BST-Schicht (die durchgezogene Linie in Abbildung 7.11) ausgelesen werden. Schließlich kommt die gemessene Steuerbarkeit τ_{mess} mit dem Sollwert τ_{soll} zum Vergleich.

Tabelle 7.3.: Simulierte nominelle Steuerbarkeit im Vergleich mit der gemessenen Werten für verschiedene Proben unter unterschiedlichen Steuerspannungen.

Probe	$d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ [nm]	V [V]	C_{BST} [pF]	V_{BST} [V]	τ_{soll} [%]	τ_{mess} [%]
vor Auslagern						
1	0	10	360	10		24,3
2	2,5	10	328	6,7	12,8	12,1
		15	266	10,7	24,4	24,0
3	10	15	341	4,9	7,7	6,7
		20	269	7,7	15,9	13,3
nach Auslagern						
1	0	10	330	10		22,9
		15	270	15		36,0
2	2,5	10	310	6,4	11,9	12,7
		15	249	10,4	24,2	23,2
		20	205	14,6	34,7	32,3
3	10	15	290	4,9	7,6	12,0
		20	233	7,5	15,5	14,5
		25	188	10,6	24,7	16,7

In Tabelle 7.3 ist eine Analyse der Steuerbarkeit des BST/ Al_2O_3 -Schichtstapels aufgeführt, welche durch systematische Entnahmen von verschiedenen CV -Messungen ermittelt wurde. Die gemessene Steuerbarkeit τ_{mess} wird, aufgrund der Hysterese, vom Mittelwert der maximalen und minimalen Kapazität, wie in Abbildung 7.9 (e) gezeigt, bestimmt. Sowohl vor als auch nach Auslagern ist eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Steuerbarkeiten τ_{mess} und den von der Simulation extrahierten Werten τ_{soll} vorzufinden. Die Abweichungen liegen, bis auf die geheizte Probe mit 10 nm Al_2O_3 , generell innerhalb von 3 %, welche auf die Inhomogenität der Schichtdicke (typischerweise auch 3 %) zurückgeführt werden könnte. Bei der Probe mit 10 nm Al_2O_3 wird die Bestimmung der Steuerbarkeit durch die ausgeprägte Hysterese und Asymmetrie erschwert und die Fehler sind etwas höher. Insgesamt zeigt aber die Simulation, die auf dem Serienkondensator-Modell basiert, eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Das Modell dient damit als eine einfache und direkte Methode, um ein System aus einem Schichtstapel verschiedener Dielektrika zu beschreiben.

7.2.3. Diskussion der Steuerbarkeit und des Gütefaktors

Steuerbarkeit

Ein Vergleich der Steuerbarkeit ist in Abbildung 7.12 dargestellt. Hierbei sind die auf die ungesteuerten Kapazitäten normierten Größen $C(V)/C(0)$ gegen die über der BST-Schicht abfallenden Spannungen V_{BST} aufgetragen.

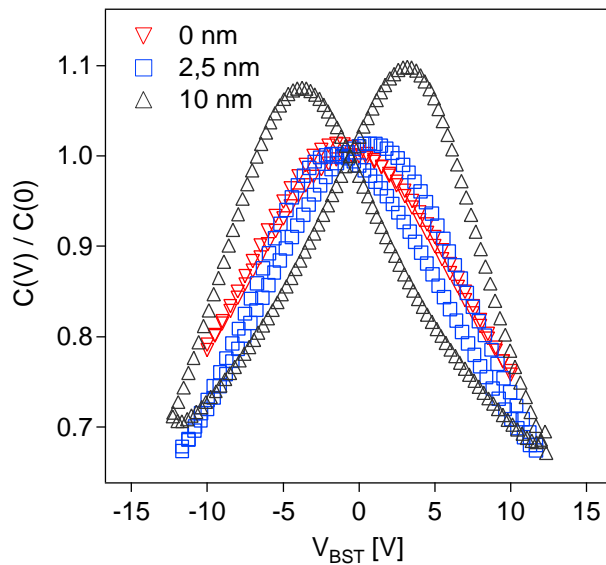


Abbildung 7.12.: Normierte Kapazitäten $C(V)/C(0)$ aufgetragen gegen die über der BST-Schicht abfallende Spannung V_{BST} von ungeheizten BST/ Al_2O_3 -Kondensatoren. Zum Vergleich ist hier die CV -Kennlinie der Probe, die keine Al_2O_3 -Schicht enthält, gezeigt.

Die gesamte Steuerbarkeit der BST/ Al_2O_3 -Kondensatoren in Bezug auf die über dem BST abfallende Spannung V_{BST} ist sehr ähnlich zum BST-Kondensator ohne Al_2O_3 . Eine effektive Steuerspannung von 10 V erzeugt eine Steuerbarkeit von ungefähr 23 bis 30 %, gerechnet von der ungesteuerten Kapazität $C(0)$. Dies weist noch einmal darauf hin, dass es sich bei der BST/ Al_2O_3 -Grenzfläche um einen scharfen Übergang handelt und keine chemische Diffusionsregion bzw. dielektrisch gestörte Grenzflächenschicht zwischen BST und Al_2O_3 vorhanden ist. Letztendlich werden die intrinsischen dielektrischen Eigenschaften der BST-Schicht nicht von der Al_2O_3 -Schicht beeinflusst und der Verlust in der Steuerbarkeit bei einer bestimmten gesamten Spannung hängt ausschließlich von der Schichtdicke des Al_2O_3 ab, wodurch ein Teil der Spannung nicht zur Steuerung der Kapazität beitragen kann.

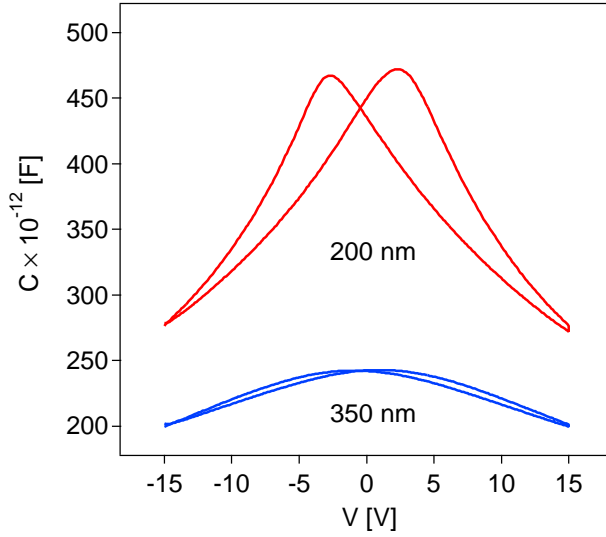


Abbildung 7.13.: CV-Kennlinien der $\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{TiO}_3$ -Kondensatoren mit zwei unterschiedlich dicken BST-Schichten. Beide Kondensatoren verfügen über eine Al_2O_3 -Schicht von 5 nm und eine BST-Schicht von 200 bzw. 350 nm.

Um die gleiche Steuerbarkeit zu erreichen, ohne die Spannung erhöhen zu müssen, kann zum Beispiel die gesamte Dicke ($d_{\text{BST}} + d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) des Schichtstapels oder die Schichtdicke des BST (d_{BST}) reduziert werden, womit die Feldstärke bei derselben Spannung wesentlich erhöht werden kann. Aufgrund des isolierenden Effekts der Al_2O_3 -Barrierschicht könnten Probenausfällen wie Kurzschluss oder Durchbruch auch bei geringen Schichtdicken gut vermieden werden. Ein Beispiel des Schichtdickeneinfluss auf die Steuerbarkeit ist in Abbildung 7.13 gezeigt. Dazu wurden zwei $\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{TiO}_3$ -Kondensatoren mit einer BST-Schicht von 200 bzw. 350 nm und jeweils einer Al_2O_3 -Schicht von 5 nm präpariert. Bei einer Steuerspannung von 15 V weist die dünnere Probe, aufgrund der höheren Feldstärke in der Schicht, eine höhere Kapazität und eine Steuerbarkeit von 40% auf. Dahingegen ist die dicke Probe deutlich weniger steuerbar, mit $\tau \approx 17\%$.

Eine weitere Möglichkeit für die Erhöhung der Steuerbarkeit ist die Manipulation der Depositionsbedingungen, wie z. B. dem Substrat-Target-Abstand oder dem Druck des Prozessgases. Innerhalb dieser Arbeit wurden hauptsächlich die BST-Schichten ($d_{\text{ST}} = 6 \text{ cm}$) mit mittlerer relativer Permittivität und Steuerbarkeit als Beispiel untersucht. Durch die Variation des Abstandes zwischen $d_{\text{ST}} = 5 \text{ cm}$ und $d_{\text{ST}} = 10 \text{ cm}$ bei einem gesamten Druck von 5 Pa, kann die Steuerbarkeit der zerstäubten BST-Schichten von etwa 25 % bis zu 70 % verändert werden[134].

Gütefaktor

Unter Betrachtung der Verbesserung sowie des Abfalls von Q bei hohen Spannungen (siehe Abbildung 7.7 (b) und 7.8 (b)), ist eine Korrelation von elektrischen und dielektrischen Eigenschaften deutlich zu erkennen, welche, zumindest teilweise, auf die Einführung der Al_2O_3 -Zwischenschicht zurückgeführt werden kann. Andererseits sollten auch die intrinsischen dielektrischen Eigenschaften durch Auslagern in Sauerstoff verändert worden sein und zur Verbesserung des Gütefaktors beigetragen haben, denn die elektrischen Eigenschaften des $\text{BST}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichtstapels, z. B. der Probe mit 10 nm Al_2O_3 , werden vom Auslagern in Sauerstoff wenig beeinflusst. Deshalb sind die verringerten Leckströme nicht alleine für die verbesserten Gütefaktoren verantwortlich.

Eine andere Ursache für die Verbesserung nach der thermischen Behandlung könnte mit der Entwicklung der intrinsischen Verluste $\tan \delta_i (= 1/Q_i)$, die eng mit der relativen Permittivität ε_r der BST-Schicht verbunden sind, zusammenhängen. Ohne Berücksichtigung der Effekte von Grenzflächen und Elektroden, führt eine höhere Permittivität theoretisch immer zu einem höheren intrinsischen Verlust [1]. Diese umgekehrte Proportionalität von ε_r und Q ist in den dielektrischen Untersuchungen deutlich zu erkennen und liefert einen gewissen Beitrag zur Verbesserung des Gütefaktors.

Die aus CV -Messungen ermittelten Permittivitäts-Spannungs-Kennlinien in Abbildung 7.14 (links) zeigen, dass die relative Permittivität der BST-Schicht nach der thermischen Behandlung deutlich reduziert ist. Da die Temperatur beim Auslagern ($T = 500\text{ °C}$) wesentlich niedriger als die Temperatur bei der Abscheidung ($T = 650\text{ °C}$) ist, wird eine veränderte Mikrostruktur wie Kornwachstum als Ursache ausgeschlossen. Ein weiterer Faktor, der einen bedeutenden Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften der Dünnschichten hat, ist die Gitterspannung. Die Gitterspannung in Dünnschichten wird hauptsächlich durch unterschiedliche Gitterkonstanten und thermische Ausdehnungskoeffizienten zwischen der Schicht und dem Substrat verursacht [43–45], kann aber auch wegen der Nichtstöchiometrie und Defektbildung vorkommen [42, 205, 206]. Verspannte Schichten treten inhärent bei gesputterten Schichten auf [121].

In Dünnschichten mit Perowskitstruktur wird die biaxiale Gitterspannung zu einer tetragonalen Verzerrung des Gitters führen und demzufolge werden die Polarisation

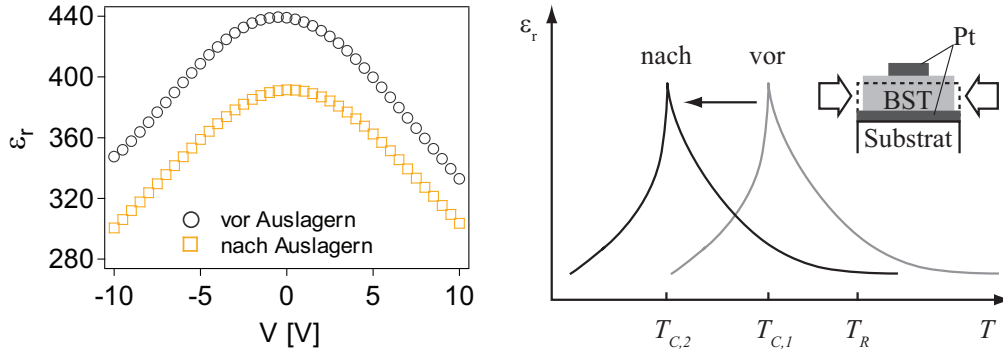


Abbildung 7.14.: Links: Permittivitäts-Spannungs-Kennlinien des Pt/BST/Pt-Kondensators bei 1 MHz vor und nach Auslagern. Rechts: schematische Darstellung der Verschiebung vom Curie-Punkt aufgrund der Gitterspannung. Die BST-Schicht auf Pt ist unter einer Druckspannung direkt nach der Abscheidung und ein Teil der Gitterspannung soll durch die thermische Behandlung relaxiert werden, was zu einer Verschiebung des Curie-Punkts zu niedrigeren Temperaturen führt. Die gestrichelten Linien illustriert nur schematisch die Flächennormale-Streckung der BST-Schicht unter der Druckspannung.

sowohl in der Flächenebene (P_{\perp}) als auch normal zur Oberfläche (P_{\parallel}) beeinflusst. Bei einer Parallelplatten-Geometrie verlaufen die elektrischen Feldlinien senkrecht zur Schicht. Ist die Schicht unter einer Druckspannung, so wird der Curie-Punkt aufgrund der gestreckten normalen Achse zur höheren Temperatur verschoben und die gemessene vertikale Permittivität ϵ_{\perp} wird erhöht [239]. Dahingegen ist eine verringertes ϵ_{\perp} bei Schichten unter Zugspannung zu beobachten [39, 239]. Einen entgegen gerichteten Effekt zeigt die koplanare Geometrie, bei der das elektrische Feld parallel zur Schichtoberfläche ausgerichtet ist [240–242]. In dem Fall wird die horizontale Permittivität ϵ_{\parallel} mit der Druck- ($\epsilon_{\parallel} \downarrow$) bzw. Zugspannung ($\epsilon_{\parallel} \uparrow$) variieren. Durch eine präzise Manipulation der Gitterspannung zeigten Haeni et al., dass in einer SrTiO_3 -Dünnschicht eine Ferroelektrizität sogar bei Raumtemperatur erzeugt werden kann [243].

Über den Spannungszustand von BST-Schichten, die mittels Kathodenzerstäubung auf Pt-Substraten abgeschieden wurden, ist eine Abschätzung aus der Gitteranpassung nicht überschaubar, denn die Gitterkonstanten ($a_{\text{Pt}} = 0,392 \text{ nm}$ [201], $a_{\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3} = 0,396 \text{ nm}$ [202]) sowie die thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha_{\text{Pt},900\text{K}} = 10,53 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [203], $\alpha_{\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3} = 10,50 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [204]) der beiden Materialien zeigen keine großen Unterschiede. Außerdem ist die Gitterspannung in polykristallinen Schichten aufgrund der Gitterrelaxation im Allgemeinen

7. Dielektrische Eigenschaften

gering. Experimentell wird jedoch eine Druckspannung in der auf Pt gesputterten BST-Schicht erwartet [244], da die aus Röntgendiffraktogrammen bestimmte Gitterkonstante a_{\perp} , die normal zur Schichtoberfläche ist, ungefähr 0,4003 beträgt und auf eine vertikale Streckung des Gitters hindeutet [134]. Dies könnte aber auch durch das von Sauerstoffleerstellen verursachte vergrößerte BST-Zellvolumen [240, 245], aufgrund der Verringerung der Coulomb-Anziehungskräfte zwischen Kationen und Anionen, erklärt werden [246].

In Abbildung 7.14 (rechts) sind der Spannungszustand und die Verschiebung des Curie-Punkts schematisch dargestellt. Durch die tetragonale Verzerrung des Gitters unter der Druckspannung liegt der Curie-Punkt der verspannten Schicht bei einer relativ höheren Temperatur $T_{C,1}$, während sie sich nach der thermischen Behandlung in Sauerstoff durch die Gitterrelaxation zur niedrigeren Temperatur $T_{C,2}$ verschiebt. In Folge der relaxierten Druckspannung wird ε_{\perp} bei Raumtemperatur (T_R), bei der sich $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ in der paraelektrischen Phase befinden sollte, verringert. Diese Verringerung der relativen Permittivität könnte, neben den Leckströmen, eine der Ursachen für die Verbesserung des Gütefaktors nach der thermischen Behandlung sein.

Wenn ein BST-Kondensator, unter Betrachtung der individuellen Eigenschaften, als ein Drei-Komponenten-System aus Volumen, Grenzfläche und Elektroden betrachtet wird, kann der gesamte Gütefaktor basierend auf Gleichung 7.6 wie folgt erweitert werden

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_i} + \frac{1}{Q_G} + \frac{1}{Q_E}, \quad (7.12)$$

wobei Q_i , Q_G und Q_E den jeweiligen Beitrag von Schichtvolumen, Grenzfläche und Elektroden repräsentieren. Bei Q_G handelt es sich um die Leckströme, deren Einfluss auf den Gütefaktor bei injizierenden bzw. blockierenden Grenzflächen ganz unterschiedlich sind. Die eingeführte Al_2O_3 -Zwischenschicht kann hierbei, analog zur intrinsischen oxidischen Grenzflächenschicht, die von Cowley und Sze für den Metall/Halbleiter-Kontakt verallgemeinert wurde [99, 102], als eine künstlich verbreiterte Grenzflächenregion zwischen BST und Pt betrachtet werden und ihr Einfluss ist der Grenzflächeneigenschaft Q_G zuzuordnen.

Für das Drei-Komponenten-System der obigen Gleichung addieren sich alle Effekte zusammen und die gesamte Größe Q wird hauptsächlich vom niedrigsten Teil limitiert. Im MHz-Bereich ist Q_E geringfügig und Q hängt wesentlich von den ersten beiden Termen ab. Für die BST-Probe ohne Al_2O_3 ist Q_G aufgrund der Leckströme sehr gering und die Verbesserung von Q_i durch die oben erwähnte Gitterrelaxation nach der thermischen Behandlung wird dadurch abgeschwächt. Im Gegensatz dazu ist Q_G bei BST-Proben mit Al_2O_3 aufgrund der blockierenden Grenzfläche viel höher und die Verbesserung von Q_i , welche eigentlich gleichwertig wie bei der Probe ohne Al_2O_3 ist, weist einen höheren Beitrag zu der gesamten Größe von Q auf. Dieses Verhalten ist auch daran zu erkennen, dass die Proben mit Al_2O_3 eine höhere Abhängigkeit des Gütefaktors von der Spannung, also eine größere Hysterese der QV -Kennlinie, nach der thermischen Behandlung zeigen.

Im GHz-Bereich treten die metallischen Verluste deutlich auf und die Effekte von Q_i und Q_G werden dabei von Q_E dominiert. Dies wird durch die Qf -Messungen bei hohen Frequenzen mittels Netzwerk-Analyse für die Proben mit und ohne Al_2O_3 -Schicht sowie vor und nach Auslagern in Sauerstoff gezeigt (Abbildung 7.15). Im Gegensatz zu den Messungen bei $f = 1$ MHz, sind die Gütefaktoren im GHz-Bereich, trotz der Einführung der Al_2O_3 -Schicht, zwischen den drei ungeheizten Proben nahezu gleich. Nach der thermischen Behandlung ist eine leichte Erhöhung von Q mit steigender Schichtdicke des Al_2O_3 zu erkennen, allerdings sind diese Änderungen im Vergleich zu den Verbesserungen bei $f = 1$ MHz sehr gering.

Hier ist es anzumerken, dass der Größeneinfluss der Kapazität wiederum berücksichtigt werden soll. Es wurde beobachtet, dass die Kondensatoren mit kleineren inneren Elektroden, im Vergleich zu den Messwerten in Abbildung 7.15, sowohl einen höheren Gütefaktor als auch eine höhere Verbesserung des Gütefaktors in Abhängigkeit von der Al_2O_3 -Schichtdicke zeigten. Das bedeutet, dass die positive Einflüsse der Al_2O_3 -Schicht auf den Gütefaktor durch die hohen metallischen Verluste von Elektroden abgeschwächt werden. Um die Eigenschaften des Bauteils im Mikrowellenbereich zu verbessern, müssen deshalb alle drei Elemente – das Volumen, die Grenzfläche und die Elektrode optimiert werden.

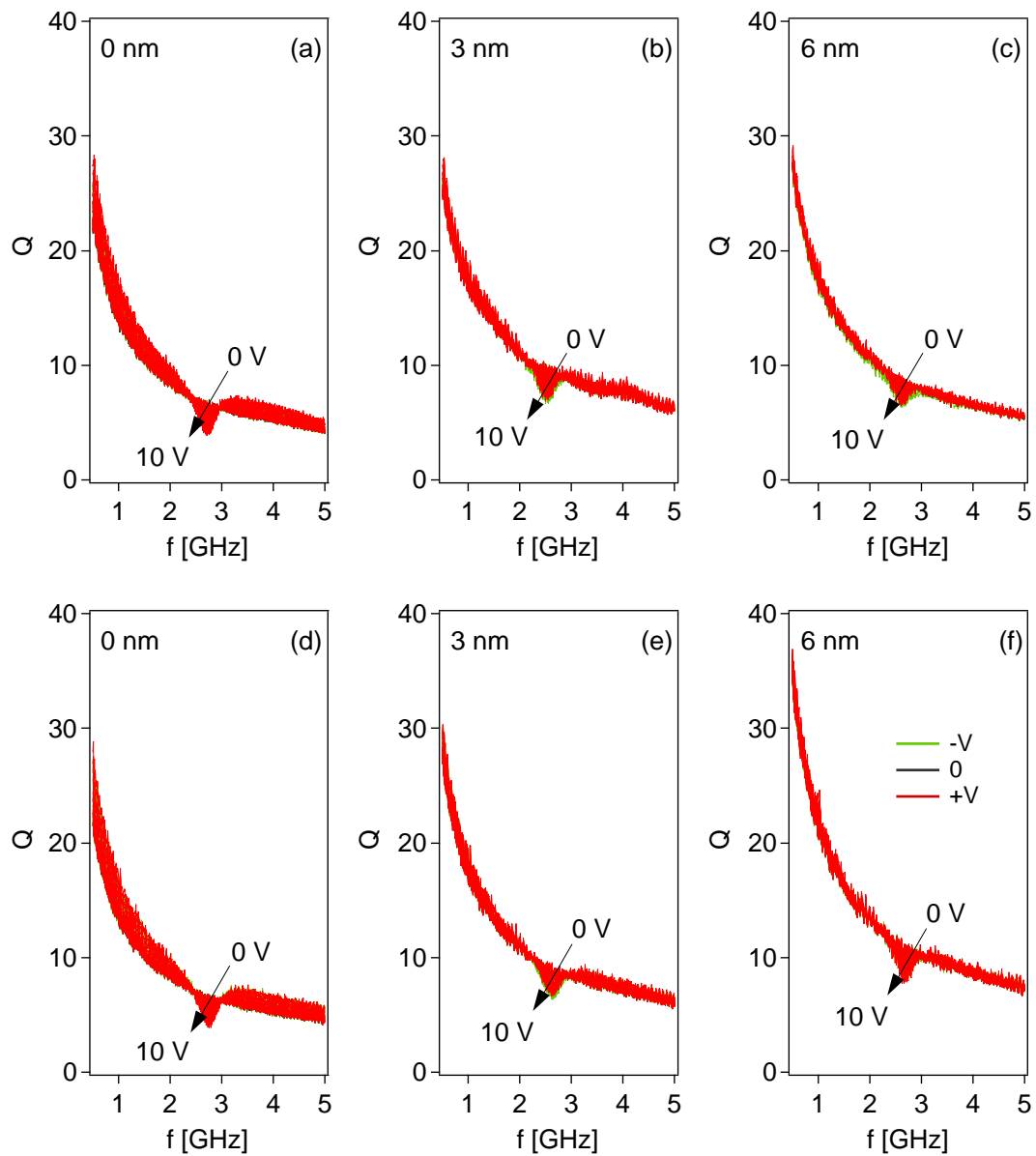


Abbildung 7.15.: Qf -Kennlinien von 500 MHz bis 5 GHz mit anliegenden Steuerspannungen von 0 bis ± 10 V für BST-Kondensatoren mit 0 (a,d), 3 (b,e) und 6 nm (c,f) Al_2O_3 -Barrierschicht vor (oben) und nach (unten) Auslagern in Sauerstoff. Die Seitenlänge der inneren Elektrode beträgt $24\text{ }\mu\text{m}$.

7.3. Hysterese durch Grenzflächenmodifizierung

7.3.1. Ausgangspunkt der Phänomene

Aufgrund der Hysterese von Ferroelektrika hängen die dielektrische Polarisierung und die relative Permittivität nicht allein von der veränderlichen Eingangsgröße, also der elektrischen Feldstärke, ab, sondern auch vom vorherigen Zustand der Ausgangsgröße. Wie bereits in Abschnitt 2.2 vorgestellt, kann das System mit einer Hysterese bei gleicher Eingangsgröße, je nachdem welchen Zustand es zuvor hatte, mehr als eine Ausgangsgröße aufweisen.

Die Hysterese ist die Grundlage für den Einsatz ferroelektrischer Materialien, wie z. B. $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ und $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, als ferroelektrische Speicher [5]. Für Mikrowellenkomponenten ist die Hysterese allerdings nie ein wichtiges Thema gewesen, da die Materialien für solche Anwendungen in ihrer paraelektrischen Phase arbeiten sollten. In der Literatur wurde jedoch mehrfach ein Hystereseverhalten solcher angeblich paraelektrischer Materialien berichtet [202, 242, 247–259]. Deren mögliche Ursprünge sind bislang jedoch umstritten.

Wie im letzten Abschnitt demonstriert, weisen die BST-Dünnschichten nach der Einführung der Al_2O_3 -Schicht eine ausgeprägte Hysterese in der *CV*-Kennlinie auf. Ein vergleichbares Verhalten wurde ebenfalls mittels Polarisationsmessungen (*PV*-Messungen) beobachtet, welche eine der am häufigsten verwendeten Methoden zur Charakterisierung von Ferroelektrika ist. Ähnlich wie bei *CV*-Messungen erfolgen *PV*-Messungen mit fortlaufenden elektrischen Spannungen, die als Eingangssignale an den Proben angelegt werden. Bei jeder Spannung wird gleichzeitig die Polarisierung durch Integration der Polarisationsströme von den Proben über die Zeit gemessen [168, 260]. Wie die *PV*-Kennlinien in Abbildung 7.16 zeigen, vergrößert sich die Hysterese mit zunehmender Schichtdicke des Al_2O_3 , sowohl in der remanenten Polarisierung als auch in der Koerzitivspannung. Dieses Verhalten stimmt mit den *CV*-Messungen dieser Proben überein. Die Hysterese ist allerdings nicht notwendigerweise auf eine spontane Polarisierung zurückzuführen [261, 262], obwohl sie als das wichtigste Merkmal der ferroelektrischen Eigenschaft betrachtet wird.

Ein Überblick über das in der Literatur berichtete Hystereseverhalten von Dünnschichten der BST-Materialklasse ist in Tabelle 7.4 unter den Kategorien Ferroelektrizität, Gitterspannung, Raumladung und Ladungsträgerinjektion, die von den

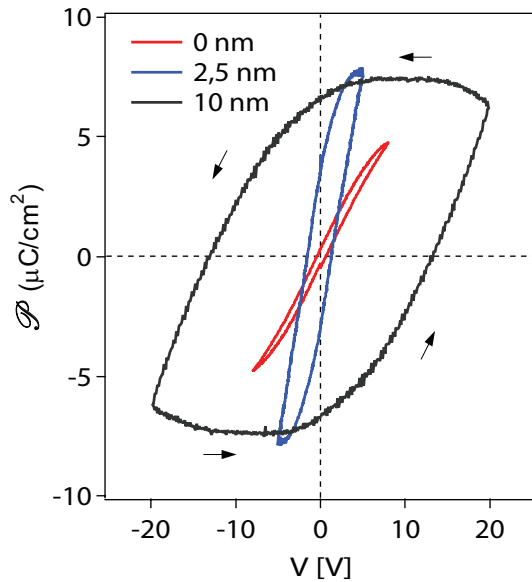


Abbildung 7.16.: Polarisations-Spannungs (PV)-Kennlinien der BST-Kondensatoren mit Al_2O_3 -Zwischenschichten verschiedener Dicke. Die Pfeile deuten den Verlauf der Hysterese an.

Autoren als Ursachen angegeben wurden, gegeben. Die Berichte umfassen ein breites Spektrum von Zusammensetzungen, Substraten sowie Depositionsverfahren.

Eine der Ursachen der Hysterese könnte eine verbleibende Ferroelektrizität sein. Mit der dielektrischen Untersuchung in Abhängigkeit des Sr-Gehalts zeigte Jeon, dass der Curie-Punkt der $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Keramik knapp unter 0°C liegt [38]. Das heißt, alle Keramiken mit mehr als $\approx 40\%$ Sr gegenüber Ba sollten sich bei Raumtemperatur in der paraelektrischen Phase befinden. Obwohl die Phasenumwandlung bei Dünnschichten nicht so stark von der Zusammensetzung abhängt wie bei Keramiken, zeigten Abe und Panda, dass die Hysterese nur bei Schichten mit hohen Ba-Gehalten auftrat und die Größe der Hysterese sich mit zunehmendem Ba-Gehalt erhöhte [247–249]. Daher könnte das Hystereseverhalten mit einer Ferroelektrizität, das heißt, einer spontanen Polarisierung der Schicht, im Zusammenhang stehen.

In Dünnschichten weist die Gitterspannung einen besonders starken Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften auf. Die dadurch induzierte Ferroelektrizität wurde auch von vielen als die Ursache der Hysterese in dünnen Schichten nominell paraelektrischer Materialien betrachtet. In solchen Untersuchungen wurden meistens epitaktische BST-Schichten mit 40 bzw. 50% Sr, die bei Raumtemperatur nicht ferroelektrisch sein sollten, auf einkristallinen Substraten abgeschieden, um eine hohe Gitterspannung in der Schicht zu erzeugen.

Tabelle 7.4.: Hystereseverhalten der BST-Materialklasse unter der Kategorie von möglichen Ursachen aus Literatur.

Author	Material(ien) ¹	Substrat(e)	Methode ²	Analyse(n) ³	Quelle
Ferrelektrizität					
Abe	Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ x = 0, 0.32, 0.56, 0.76, 1	MgO (100)/Pt	Sputtern	CV, PV	[247]
Panda	Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ x = 0.05, 0.2, 0.5	Si/SiO ₂ /Ti/TiN _x /Pt	Sputtern	CV	[248, 249]
Gitterspannung					
Canedy	Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃	(La _{0.29} Sr _{0.71})(Al _{0.65} Ta _{0.35})O ₃	PLD	CV	[250]
Li	Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃	MgO (100)	PLD	CV	[242]
Sinnamon	Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃	MgO (100)	PLD	PV	[251]
Wang	(Ba _{1-x} Sr _x)(Ti _{0.9} Sn _{0.1})O ₃ x = 0.1, 0.2, 0.3	Si/SiO ₂ /Ti/Pt	Sputtern	CV, PV	[252]
Harigai	BTO/STO-, SZO/STO-, BTO/BZO-Supergitter	STO (100)	MBE	PV	[253]
Qin	Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃	MgO (100)/SrRuO ₃	PLD	CV, PV	[254]
Kawae	Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃	STO (100), STO/(La,Sr)CoO ₃	Sputtern	CV	[202]
Raumladung					
Pontes	Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃	Si/SiO ₂ /Ti/Pt	Spin Coating	CV, PV	[255]
Zhu	Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ x = 0.5, 0.9	LaAlO ₃ (100)/YBa ₂ Cu ₃ O ₇	PLD	CV	[256, 257]
Zhu	Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃	LaAlO ₃ (100)	PLD	CV	[258]
Ladungsträgerinjektion					
Kwak	Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃	Si/SiO ₂ /Pt	Sputtern	CV	[259]

¹ BTO: BaTiO₃, STO: SrTiO₃, SZO: SrZrO₃, BZO: BaZrO₃;² PLD: Laserstrahlverdampfen (engl. pulsed laser deposition), MBE: Molekularstrahlepitaxie (engl. molecular beam epitaxy)³ CV: Kapazitätsmessung, PV: Polarisationsmessung

7. Dielektrische Eigenschaften

Aufgrund der Gitterverzerrung werden die vertikale Gitterkonstante a_{\perp} unter einer Druckspannung (für Parallelplatten-Geometrie) und die horizontale a_{\parallel} unter einer Zugspannung (für koplanare Geometrie) gestreckt, wodurch eine tetragonale Gitterverzerrung in der jeweiligen Richtung induziert werden kann, die eine spontane Polarisierung begünstigt. Durch die Schichtdicke des BST [202, 250, 251] oder thermische Behandlungen [202] konnte die Gitterspannung manipuliert werden und die Hysterese zeigte entsprechende Entwicklungen. Zudem gelang es Harigai et al. mit verschiedenen ABO₃-Übergittern die Spannungen in den Schichten zu variieren. Dabei war eine klare Korrelation von Spannung und Hysterese zu erkennen [253]. Es gab jedoch auch Beobachtungen, bei denen die Hysterese nicht auf eine Gitterverzerrung zurückgeschrieben werden konnte. Durch die Variation des O₂-Gehalts im Prozessgas erzeugten Alldredge et al. in den auf MgO (100)-Substraten mittels Sputtern bzw. PLD abgeschiedenen Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃-Schichten eine Streckung der Gitterkonstante entweder parallel ($a_{\parallel} > a_{\perp}$) oder senkrecht ($a_{\parallel} < a_{\perp}$) zur Schichtoberfläche. Das Hystereseverhalten wurde aber nur in den gesputterten Schichten beobachtet, unabhängig davon ob diese unter Druck- oder Zugspannung standen [263].

Eine weitere mögliche Ursache für die Hysterese könnten Raumladungen sein, die hauptsächlich durch geladene Defekte verursacht werden. Wenn sich die Ladungen zum Beispiel an der Grenzfläche versammeln, so wird sich ein inneres elektrisches Feld in der Probe bilden, welches eine Verschiebung in der *CV*- oder *PE*-Kennlinie verursacht. Große Gitterfehlpassung (4,2 %) zwischen Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ und LaAlO₃ (100), wodurch eine hohe Konzentration von Defekten verursacht und mit Hilfe von HRTEM bestätigt wurde, nutzten Zhu et al. um eine spannungsrelaxierte Schicht herzustellen. Die temperaturabhängige dielektrische Messung wies auf ein Maximum der Permittivität unter 0 °C hin. Eine Ferroelektrizität bei Raumtemperatur wurde daher ausgeschlossen. Trotzdem zeigte die *CV*-Kennlinie eine Hysterese. Zusammen mit Messungen mittels Impedanzspektroskopie schlugen Zhu et al. vor, dass die Hysterese mit intrinsischen geladenen Defekten an der Schicht-Substrat-Grenzfläche, unter anderem Sauerstoffleerstellen, korreliert sein sollte [258]. Ein Problem gibt es allerdings für diese Erklärung, denn eine symmetrische Hysterese benötigt sowohl positive als auch negative Ladung und die Sauerstoffleerstellen sind ausnahmslos positiv geladen. Daher wurde ein Transfer der Ladung zwischen Metallleerstellen und Sauerstoff angenommen, welche zu negativ geladenen Sauerstoffatomen führen könnte [255]. Das Vorhandensein solcher negativ geladenen Defekte wurde jedoch nicht experimentell bestätigt.

Eine weitere Erklärung des Hystereseverhaltens wurde von Kwak vorgeschlagen. Hierbei werden Ladungen durch einen extrinsischen Effekt eingebracht [259]. Bei der Parallelplattenstruktur werden die Elektronen, je nach der Polarität der anliegenden Spannung, von der oberen bzw. unteren Elektrode in die BST-Schicht injiziert. Ein Teil davon kann an der Grenzfläche eingefangen werden und erst wieder freikommen, wenn eine gewisse Spannung mit umgekehrter Polarität erreicht wird. Bevor das geschieht, bildet sich aufgrund der gefangenen Elektronen ein inneres elektrisches Feld in der Schicht. Diese Elektronen könnten, ähnlich wie die geladenen Defekten, zu einer Hysterese führen.

In der vorliegenden Arbeit wird das von Al_2O_3 induzierte Hystereseverhalten von verschiedenen Aspekten untersucht, welches im Vergleich mit den Systemen in der Literatur seine eigenen Besonderheiten aufweist. Ein auf ambipolarer Ladungsträgerinjektion basierender Mechanismus wird erstmalig als Ursache für die Hysterese in der BST-Materialklasse vorgeschlagen. Außerdem werden potentielle Einsatzmöglichkeiten des Phänomens vorgestellt.

7.3.2. Hysterese in Abhängigkeit des Ba/Sr-Verhältnisses

Um den Einfluss der intrinsischen Ferroelektrizität auf die Hysterese zu untersuchen, wurden BST-Schichten mit verschiedenen Ba/Sr-Verhältnissen präpariert. Die Zusammensetzung der Schichten wurde durch die Zusammensetzung der Targets vorgegeben und mittels XPS verifiziert (Tabelle 7.5). Die experimentell bestimmten Werte weisen im Grunde keine große Abweichung zu den nominellen auf. Bezugnehmend auf die Eigenschaft der Keramiken sollen sich hierbei alle Proben bis auf $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ in einer paraelektrischen Phase befinden, wobei die Dünnschichten eine abweichende Eigenschaft von den Keramiken haben können. Dennoch besteht in Dünnschichten auch die Tendenz, dass die Ferroelektrizität mit zunehmendem Sr-Gehalt schwächer wird.

Eine Folge von BST-Kondensatoren mit den gegebenen Zusammensetzungen wurden mittels *CV*-Messung charakterisiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.17 dargestellt. Parallel sind die *CV*-Kennlinien der Kondensatoren, die die gleichen BST-Schichten und zusätzlich eine 5-nm-dicke Al_2O_3 -Oberschicht haben, zum Vergleich gegenübergestellt. Ausgelassen sind die Messungen von $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$, die in letzten Abschnitten bereits beschrieben wurden.

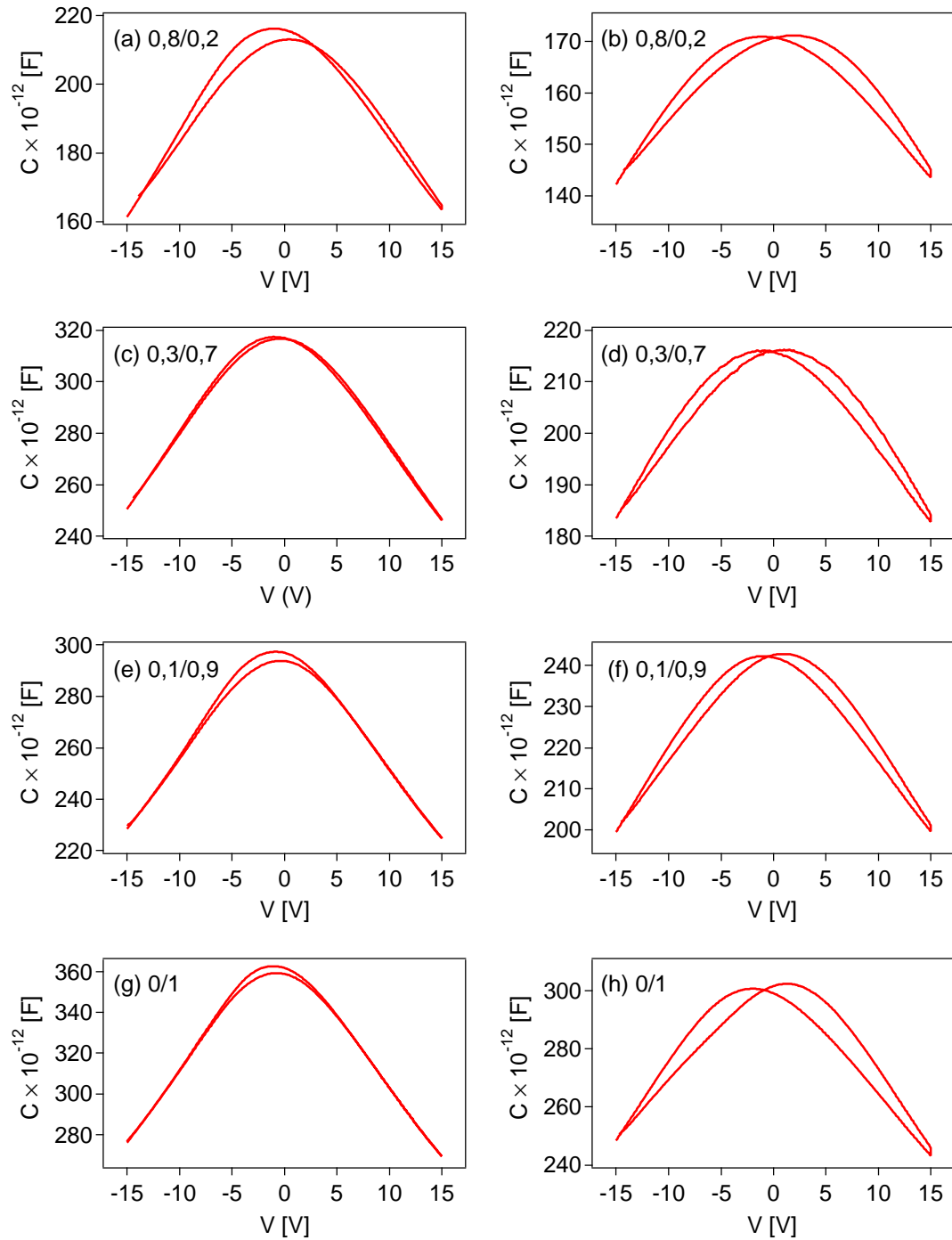


Abbildung 7.17.: *CV*-Kennlinien der BST-Kondensatoren verschiedener Ba/Sr-Verhältnisse ohne (links) und mit (rechts) 5 nm Al_2O_3 bei $f = 1$ MHz. Die nominellen Ba/Sr-Verhältnisse sind 0,8/0,2 (a,b, $d_{\text{BST}} = 280$ nm), 0,3/0,7 (c,d, $d_{\text{BST}} = 320$ nm), 0,1/0,9 (e,f, $d_{\text{BST}} = 350$ nm) und 0/1 (g,h, $d_{\text{BST}} = 260$ nm).

Tabelle 7.5.: Mittels XPS bestimmte Ba/Sr-Verhältnisse gegenüber den nominalen Zusammensetzungen der bei der Abscheidung verwendeten BST-Targets.

Probe	Ba	Sr
Ba _{0,8} Sr _{0,2} TiO ₃	0,78	0,12
Ba _{0,6} Sr _{0,4} TiO ₃	0,54	0,46
Ba _{0,3} Sr _{0,7} TiO ₃	0,30	0,70
Ba _{0,1} Sr _{0,9} TiO ₃	0,11	0,89
SrTiO ₃	0	1

Die Proben ohne Al₂O₃ weisen nur eine sehr schwache Hysterese auf. Der kleine Unterschied zwischen Vor- und Rücklauf der Spannung in der Nähe von $V = 0$ wird, der Diskussion in Abschnitt 7.2.2 folgend, auf die unterschiedlichen Kontakteigenschaften zurückgeführt. Alle Zusammensetzungen zeigen nach der Einführung einer 5-nm-dicken Al₂O₃-Schicht eine deutliche symmetrische Hysterese. Die Form der Hysterese ist bei allen Proben nahezu gleich. Dies, ebenso wie das weitgehende Fehlen der Hysterese ohne Al₂O₃, weisen darauf hin, dass das Hystereseverhalten nicht von einer intrinsischen Ferroelektrizität, die eng mit den Ba/Sr-Verhältnissen verbunden sein sollte, stammt, sondern lediglich auf die Grenzflächenmodifizierung zurückzuführen ist. Eine induzierte Ferroelektrizität aufgrund der Gitterstruktur kann auch ausgeschlossen werden, da sich die Al₂O₃-Schicht auf der Oberfläche der BST-Schicht befindet und keine Änderungen des Spannungszustands an der Schicht/Substrat-Grenzfläche verursachen sollte.

7.3.3. Geladene Grenzfläche

Außer der intrinsischen bzw. induzierten Ferroelektrizität können auch Ladungen für das Hystereseverhalten ursächlich sein. Wie die elektrische Charakterisierung in Abschnitt 6.2 zeigt, wird die Ladungsträgerinjektion durch die Al₂O₃-Schicht erheblich modifiziert. Die Simulation des Banddiagramms weist darauf hin, dass sowohl positive als auch negative Ladungen unter jeweiligen Bedingungen, mit Hilfe der Al₂O₃-Schicht injiziert werden können. In Folge der Injektion können Ladungsträger an der BST/Al₂O₃-Grenzfläche angesammelt werden, die wie im Folgenden ausgeführt die Hysterese verursachen. Der Mechanismus ist in Abbildung 7.18 schematisch dargestellt.

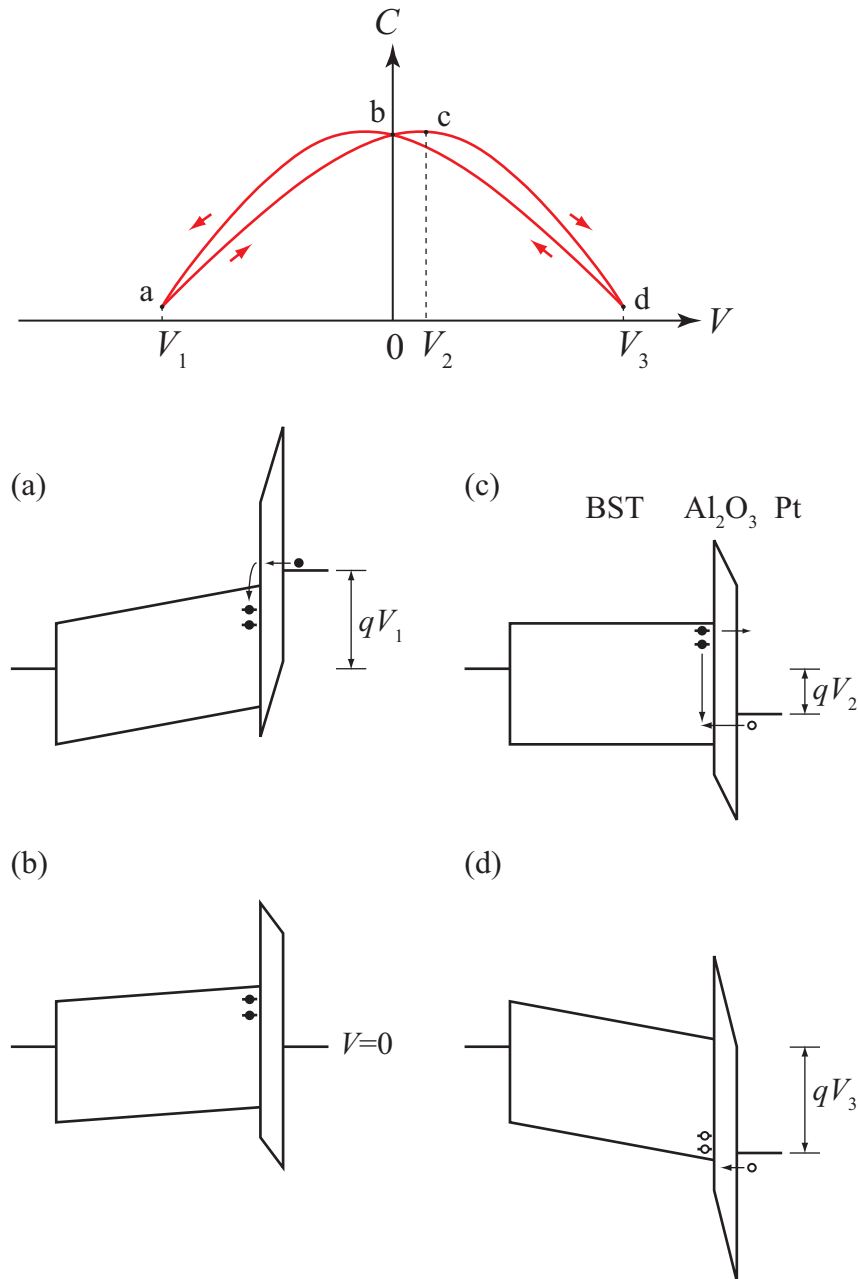


Abbildung 7.18.: Schematische Darstellung der Korrelation von Hysterese (oben) und Ladungsträgerinjektion (unten). Punkt-a, b, c und d entsprechen der Situation unter den jeweiligen anliegenden Spannungen. Bei $V = V_1$ ($V_1 < 0$) werden Elektronen (Punkte) durch Tunnelprozess injiziert (a). Die gespeicherte Grenzflächenladung hält ein elektrisches Feld in der BST-Schicht aufrecht, selbst wenn keine Spannung mehr anliegt (b). Erst wenn eine Spannung in entgegengesetzter Richtung angelegt wird, verschwindet das elektrische Feld in der BST-Schicht und die Permittivität wird maximal (c). Wird die Spannung weiter erhöht, werden positive Ladungsträger (Kreise) injiziert und an der Grenzfläche gespeichert (d).

Bei negativer Spannung V_1 (Punkt-a) werden Elektronen von der Pt-Elektrode durch Al_2O_3 in die BST-Schicht injiziert. Die an der Grenzfläche gefangenen Elektronen erzeugen eine negative Ladung an der BST/ Al_2O_3 -Grenzfläche. Diese Ladung führt zu einem inneren elektrischen Feld in der BST- und Al_2O_3 -Schicht, wie in Abbildung 7.18 (b) dargestellt. Das elektrische Feld in der BST-Schicht verschwindet erst bei einer positiven Spannung V_2 (Punkt-c). Das heißt, es herrscht eine Flachband-Situation im BST und demzufolge wird die Kapazität maximal. Die Entladung der Grenzfläche kann sowohl durch das Rücktunneln als auch durch die Rekombination von Elektronen und Löchern erfolgen. Bei weiterer Erhöhung der positiven Spannung bis zu $V = V_3$ sammeln sich Löcher an der Grenzfläche durch umgekehrte Ladungsträgerinjektion (Punkt-d) und die darauffolgende positive Grenzflächenladung führt zu einem gespiegelten Kapazitätsverlauf. Der Vor- und Rücklauf erscheinen zusammen in der CV -Kennlinie als eine symmetrische Hysterese.

Unter Berücksichtigung der Ladung an der Grenzfläche gilt für den gesamten Schichtstapel

$$\varepsilon_1 \mathcal{E}_1 + \sigma_R = \varepsilon_2 \mathcal{E}_2, \quad (7.13)$$

wobei σ_R die Flächendichte der Grenzflächenladung ist. Die Indexe 1 und 2 bezeichnen die BST- bzw. die Al_2O_3 -Schicht. Nach Anlegen einer äußeren elektrischen Spannung V ist die Feldverteilung des Schichtstapels gegeben durch

$$V = \mathcal{E}_1 d_1 + \mathcal{E}_2 d_2. \quad (7.14)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 7.13 in Gleichung 7.14 ergibt sich die jeweilige Feldstärke wie folgt

$$\mathcal{E}_1 = \frac{V - d_2 \sigma_R / \varepsilon_2}{d_1 + d_2 \varepsilon_1 / \varepsilon_2}, \quad (7.15)$$

$$\mathcal{E}_2 = \frac{\varepsilon_1 \mathcal{E}_1 + \sigma_R}{\varepsilon_2}. \quad (7.16)$$

Wie aus Abbildung 7.18 ersichtlich, kann die Größe der Hysterese unmittelbar anhand der Spannung V_2 , bei der die Flachband-Situation im BST erreicht wird, charakterisiert werden. In dem Fall ist das elektrische Feld $\mathcal{E}_1 = 0$ und es folgt

$$V_2 = \frac{d_2 \sigma_R}{\varepsilon_2}. \quad (7.17)$$

7. Dielektrische Eigenschaften

Hierbei ist die relative Permittivität ε_2 des Al_2O_3 konstant und die Größe der Hysterese hängt von der Schichtdicke d_2 des Al_2O_3 und der Ladungsdichte σ_R ab. In guter Übereinstimmung hiermit wurde generell beobachtet, dass die Hysterese mit steigender Schichtdicke des Al_2O_3 zunimmt (siehe Abbildung 7.9). Je dicker die Al_2O_3 -Schicht ist, desto höher ist die Spannung, bei der die maximale Kapazität erreicht wird ($\mathcal{E}_{\text{BST}} = 0$). Allerdings kann σ_R auch von d_2 abhängen, da die Raumladung, die durch direktes Tunneln entstanden ist, stark von der Dicke der Al_2O_3 -Schicht sowie der Feldstärke im Al_2O_3 abhängt (siehe Abschnitt 6.2.2). Das bedeutet, eine Al_2O_3 -Schicht mit zu hoher Schichtdicke kann die Ladungsträgerinjektion verhindern und die Hysterese wird dadurch kleiner. Dieses Verhalten ist ein starkes Indiz dafür, dass die Ladung an der Grenzfläche nicht von intrinsischen geladenen Defekten wie z. B. Sauerstoffleerstellen, sondern tatsächlich von injizierten Ladungsträgern verursacht wird, da die Konzentration der intrinsischen Defekten sich nicht von der Schichtdicke des Al_2O_3 beeinflussen lassen sollte.

Um dies zu bestätigen sind die auf die ungesteuerte Kapazität $C(0)$ normierten CV -Kennlinien von zwei BST-Kondensatoren mit 10- bzw. 15-nm-dicken Al_2O_3 -Schichten in Abbildung 7.19 gezeigt. Im Vergleich zur Probe mit 10 nm Al_2O_3 , zeigt die Probe mit 15 nm Al_2O_3 eine deutlich geringere Spannung, bei der die Kapazität maximal wird, und eine viel kleinere Hysterese. Unter Berücksichtigung von Gleichung 7.15 weist dies darauf hin, dass die auf Tunneln basierende Ladungsträgerinjektion von der dickeren Al_2O_3 -Schicht erschwert ist und die dazugehörige Ladung an der BST/ Al_2O_3 -Grenzfläche geringer ausfällt.

Einen zusätzlichen Einfluss auf die Hysterese hat auch die Schichtdicke des BST. Wie bereits in Abbildung 7.13 gezeigt, wird die Flachbandspannung höher und die Hysterese dementsprechend größer, wenn die BST-Schicht dünner ist. Bei gleicher Schichtdicke des Al_2O_3 , erhöht sich die über dem Al_2O_3 abfallende Spannung mit abnehmender Schichtdicke des BST (siehe Gleichung 6.3), was zu einer Erhöhung der Injektion führt. Diese beiden Beispiele zeigen die Wechselwirkung der Schichtdicke von BST und Al_2O_3 . Um eine maximale Hysterese zu erhalten ist daher eine Optimierung des Verhältnis von d_{BST} und $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ sehr wichtig.

Im Zusammenhang mit der elektrischen Charakterisierung ist zu beachten, dass bei dem Tunnelprozess, der für die Grenzflächenladung und die Hysterese verantwortlich ist, nur wenig Ladung transportiert werden muss. Obwohl die IV -Messung keinen Tunnelstrom bei $d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10$ nm zeigt, weisen die dielektrischen Messungen

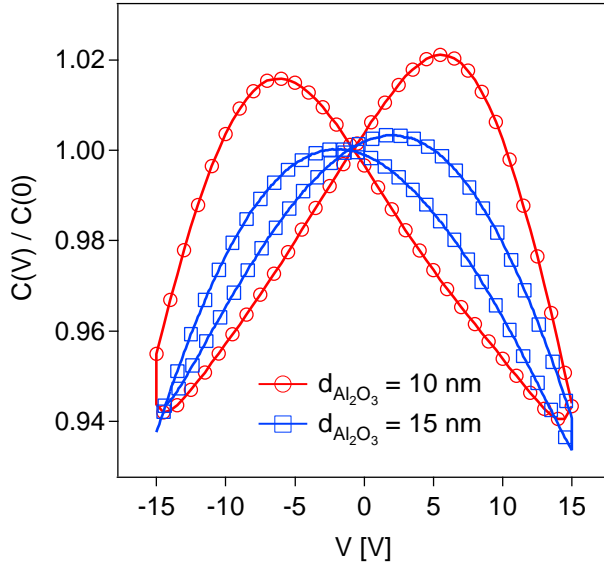


Abbildung 7.19.: CV -Kennlinien der BST-Kondensatoren mit 10 bzw 15 nm Al_2O_3 . Die Kapazität wird auf die ungesteuerte Kapazität $C(0)$ normiert.

auf eine hohe Grenzflächenladung hin. Ähnliches Verhalten ist bei elektrischer Ladungsspeicherung von MIS (engl. Metal-Insulator-Semiconductor)-Strukturen auch zu beobachten, wobei das Tunneln von Ladungsträgern oft durch eine Oxid- oder Nitrid-Schicht von mehreren Nanometern erfolgt [264, 265].

Um den Prozess der Aufladung und Entladung der Grenzfläche zu visualisieren, wurden zeitabhängige Kapazitätsmessungen für die BST($/\text{Al}_2\text{O}_3$)-Kondensatoren durchgeführt. Diese Messungen stellen unmittelbar die Zustände der geladenen Grenzfläche dar und liefern zusätzliche Informationen über die Ladungsträgerinjektion. Bei der zeitabhängigen Kapazitätsmessung handelt es sich um ein kontinuierliches Auslesen der Kapazität, die gleichzeitig unter einer Spannung gesteuert wird. Während der Messung können neben der Steuerspannung auch Parameter wie Frequenz und Oszillationsamplitude des AC-Signals für verschiedene Zeitsegmente unterschiedlich eingestellt werden. Dadurch ist es möglich, die dynamische Entwicklung der dielektrischen Eigenschaften unter verschiedenen Bedingungen in Echtzeit zu verfolgen.

In Abbildung 7.20 sind die CtV -Kennlinien der BST-Kondensatoren ohne und mit 10 nm Al_2O_3 gegenübergestellt. Die IV - und CV -Kennlinien dieser Proben sind bereits in Abschnitt 6.2 und 7.2 präsentiert. Hierbei werden 5 bzw. 7 Zeitsegmente für die zwei Proben angewendet, die jeweils rechteckige Spannungsstufen enthalten. Die Spannungen werden jeweils um 5 V erhöht. Zwischen den Spannungen sind Intervalle von $V = 0$. Die Dauer des Segments beträgt 300 s für die Probe ohne Al_2O_3 und

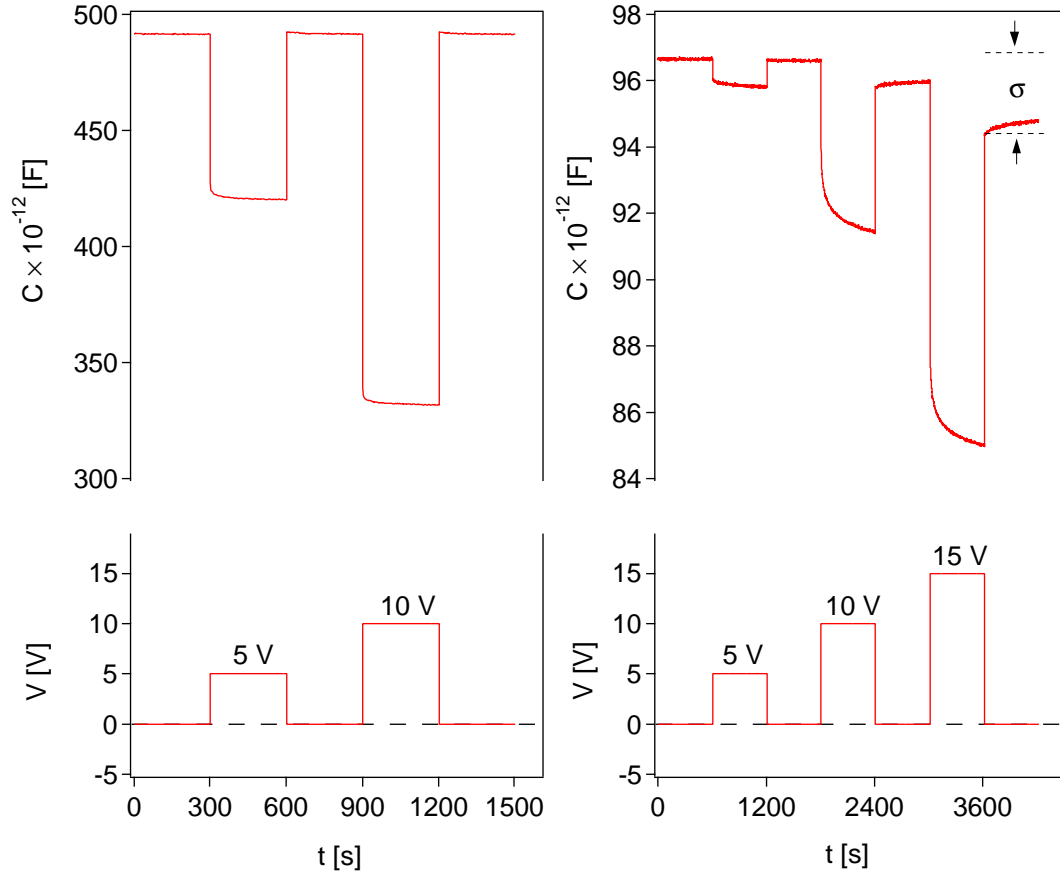


Abbildung 7.20.: CtV -Kennlinien der BST-Kondensatoren ohne (links) und mit 10 nm Al_2O_3 -Schicht (rechts) bei $f = 1 \text{ MHz}$. Parallel zur Kapazität ist der Verlauf der Spannung aufgezeichnet. σ bezeichnet die Flächendichte der gespeicherten Grenzflächenladung.

600s für die Probe mit Al_2O_3 . Die Kapazität wird während der ganzen Messung kontinuierlich ($\Delta t = 1 \text{ s}$) ausgelesen und die anliegende Spannung innerhalb eines Segments bleibt dauerhaft angelegt. Der Abfall der Kapazität in Abbildung 7.20 nach Einschalten der Spannung entspricht der Steuerbarkeit der relativen Permittivität des BST. Die erste Messung der Kapazität bei Umschalten von 0 auf $+V$ bzw. von $+V$ auf 0 erfolgt innerhalb von 50 bis 100 ms.

Unterschiedliche transiente Verhalten sind zwischen den beiden Proben zu erkennen. Bei $V = 0$ ist die Kapazität der Probe ohne Al_2O_3 nahezu konstant mit der Zeit und kein bemerkbarer Unterschied ist zwischen den drei Segmenten zu sehen. Wenn eine Spannung angelegt ist, wird eine leichte Abnahme der Kapazität im Laufe der Zeit beobachtet, wobei die Kapazität am Anfang sehr schnell abfällt und

nach einer kurzen Zeit einen gesättigten Zustand erreicht. Dieses Verhalten ist auf die Elektronen-Injektion an der Pt-Elektrode in die BST-Schicht und die darauffolgende Grenzflächenladung zurückzuführen, welche eng mit den Defektzuständen des Metall/Halbleiter-Kontakts zusammenhängt [90].

Eine eingeführte Al_2O_3 -Zwischenschicht verhält sich im Grunde sehr ähnlich wie eine Grenzflächenschicht und vergrößert erheblich die transiente Eigenschaft durch die erhöhte Ladungsträgerinjektion. Dies wird durch die CtV -Kennlinie der Probe mit 10 nm Al_2O_3 demonstriert. In den Segmenten von $V = 0$ werden Kapazitäten gemessen, die umso geringer sind, je größer die vorher angelegte Spannung V war. Der Unterschied in $C(0)$ wird durch das Vorhandensein einer Grenzflächenladung und das darauffolgend veränderte Energieband verursacht, wie oben ausgeführt. Die Grenzflächenladung baut ein elektrisches Feld in der BST-Schicht (auch in der Al_2O_3 -Schicht) auf und führt zu einer Reduzierung der relativen Permittivität. Die Verläufe bei $V = 0$ zeigen eine mit der Zeit ansteigende Kapazität, während die Kapazität bei angelegter Spannung mit der Zeit abnimmt. Die zeitliche Zu- und Abnahme der Kapazität entspricht einer fortschreitenden Ent- bzw. Aufladung der Grenzfläche. Je höher die anliegende Spannung ist, desto höher ist die Injektion und die Grenzflächenladung, die dann zu einer stärkeren Abnahme der Kapazität führt. Die Entladung hängt offenbar auch von der Größe der Grenzflächenladung, das heißt, der zuvor angelegten Spannung, ab.

Die Hysterese des BST/ Al_2O_3 -Systems wurde auch bei Mikrowellenfrequenzen charakterisiert. Die Untersuchung zeigt prinzipiell keinen Unterschied. Eine Frequenzabhängigkeit der Hysterese ist auch nicht zu erwarten, da die Ladungsträgerinjektion lediglich mit der DC-Spannung zusammenhängt. Die ähnlich aussehenden CV -Kennlinien im GHz-Bereich sind daher nicht gezeigt. Das frequenzunabhängige Verhalten ermöglicht die Einrichtung einer neuen Funktionalität der BST-Kondensatoren als passive Hochfrequenz-Komponenten, deren dielektrische Eigenschaften und exemplarisches Funktionsprinzip im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

7.3.4. Programmierbarer und bistabiler Kondensator für Mikrowellenanwendungen

Unter den verschiedenen Speichertechnologien bekamen ferroelektrische Speicher, unter anderem FeRAM (engl. ferroelectric random access memory), in der letzten

7. Dielektrische Eigenschaften

Zeit eine besondere Beachtung als einer der zukünftigen nicht-flüchtigen Speicher, da FeRAMs, im Vergleich mit anderen konventionellen nicht-flüchtigen Technologien, schneller, robuster und kompakter sind [266–270]. Die ferroelektrischen Speicher basieren auf der spontanen Polarisierung ferroelektrischer Dünnschichten, die phänomenologisch als eine Hysterese in der CV - sowie PV -Kennlinie erscheint. Durch die Hysterese können zwei unterscheidbare logische Zustände anhand der Richtung der Polarisierung und der darauffolgenden Schaltladung definiert werden, welche als die grundlegende Voraussetzung für die Anwendung als eine Speichervorrichtung dient.

Einer der Nachteile von ferroelektrischen Speichern ist die relativ aufwändige Schaltungsstruktur, die eine Kombination von einem oder mehreren Transistoren und Kondensatoren umfasst [271–273]. Die gespeicherte Information, das heißt, die Ladung der Polarisierung, wird durch die Lesespannung gelöscht und muss nach dem Lesevorgang erneuert werden. Außerdem weisen die Materialien in der ferroelektrischen Phase einen höheren dielektrischen Verlust auf, besonders bei hohen Frequenzen, verursacht durch die Umpolung der Polarisierung und der Bewegung der ferroelektrischen Domänen. Diese Eigenschaft verhindert den Einsatz für Materialien in der ferroelektrischen Phase als Mikrowellenkomponente.

Die Kombination von Materialien mit niedriger Permittivität – Al_2O_3 – und hoher Permittivität – $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ – ermöglicht das Speichern von Ladungen an der $\text{BST}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche und kann eine „künstliche“ Hysterese im paraelektrischen Material erzeugen, die sonst nur in ferroelektrischen Materialien zu sehen ist. Das Hystereseverhalten ist nicht mit einer Polarisierung verknüpft, bietet aber eine ähnliche Bistabilität. Außerdem weisen die Kondensatoren, die auf paraelektrischem $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ basieren, eine einfache Schaltungsstruktur sowie einen niedrigen dielektrischen Verlust auf, womit sie sich für die Anwendung als Mikrowellenkomponente eignen. Das bedeutet, durch diese Methode kann eine neue Vorrichtung – bistabiler Kondensator – realisiert werden, die gleichzeitig die Mikrowelleneigenschaften und Speichereigenschaften besitzt, welche mit nur paraelektrischen oder nur ferroelektrischen Materialien nicht möglich ist.

Bei dem bistabilen Kondensator handelt es sich im Grunde um einen passiven (d. h. geringer Energieverbrauch), programmierbaren und nicht flüchtigen Speicher. Dies bedeutet, dass die zwei logischen Zustände, in dem Fall die unterschiedlich großen

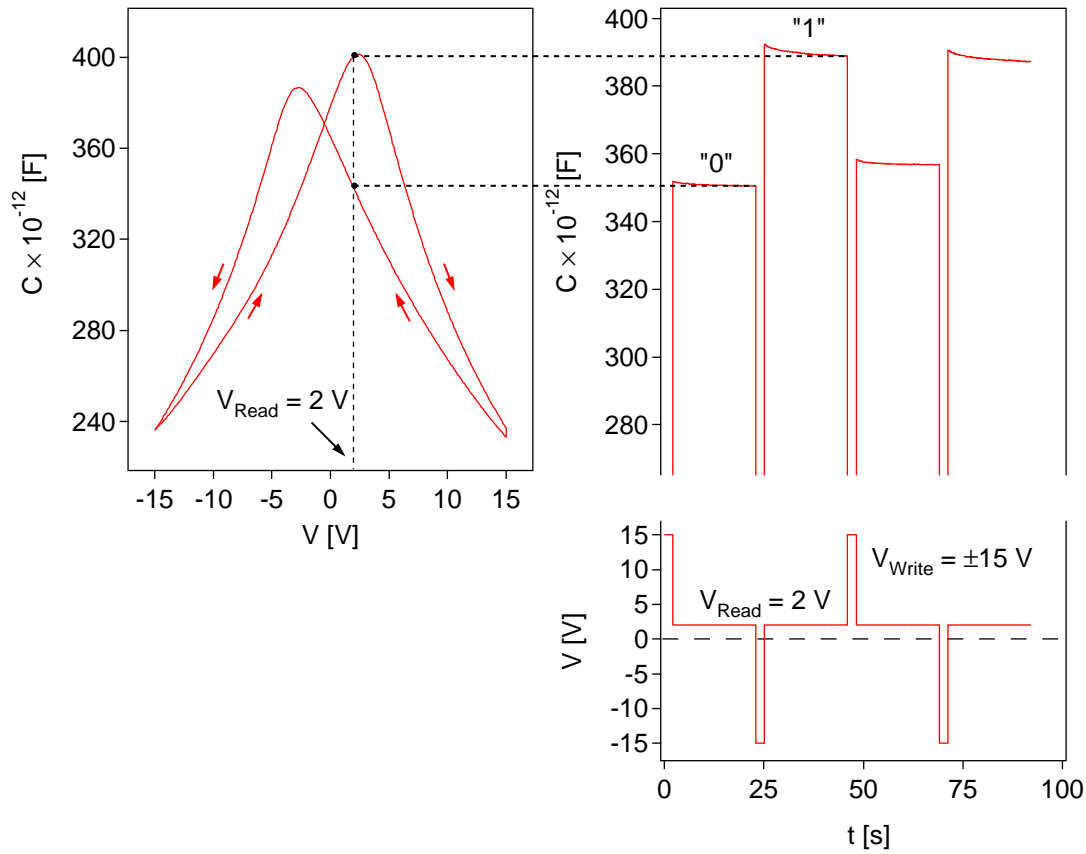


Abbildung 7.21.: Schaltverhalten eines $\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ -Kondensators mit 5 nm Al_2O_3 . Die CV - (links) und CtV -Messung (rechts) sind bei $f = 1 \text{ MHz}$ durchgeführt. Die Spannungen $V_{\text{Write}} = \pm 15 \text{ V}$ und $V_{\text{Read}} = 2 \text{ V}$ entsprechen der Schreibspannung bzw. der Lesespannung.

Kapazitäten, die der Kondensator bietet, nach der Entfernung der zuvor angelegten elektrischen Spannung verbleiben (d. h. sie sind nicht flüchtig) und anschließend durch Anlegen einer Spannung umgeschaltet werden können (d. h. sie sind programmierbar). Durch eine kleine Lesespannung kann der Zustand ausgelesen werden und der Lesevorgang wird die gespeicherte Information nicht löschen. Ein typisches Schaltverhalten eines solchen Kondensators ist in Abbildung 7.21 gezeigt. Hierbei wird das Schaltverhalten mit Hilfe der zeitabhängigen Kapazitätsmessung charakterisiert.

Der Betrieb des bistabilen Kondensators besteht aus einem Schreibvorgang und einem Lesevorgang, die zwei unterschiedlich großen Spannungen entsprechen. Die

7. Dielektrische Eigenschaften

Schreibspannung V_{Write} muss größer als die Spannung V_{FB} sein, bei der die Flachband-Situation und die maximale Kapazität im BST erreicht wird, womit eine hinreichend hohe Ladungsträgerinjektion gestattet werden kann. Je größer V_{Write} ist, desto größer und stabiler ist die gespeicherte Ladung an der Grenzfläche. Dabei spielt wiederum die Feldstärke die entscheidende Rolle und eine Reduzierung der Schreibspannung ist durch die Reduzierung der BST-Schichtdicke möglich, auch ohne auf die Stabilität der Ladung verzichten zu müssen. Die Lesespannung V_{Read} soll zwischen 0 und V_{FB} sein. Je näher V_{Read} zu V_{FB} ist, desto größer ist der Unterschied zwischen den zwei Kapazitäten. Da die Hysterese symmetrisch ist, kann die Polarität von V_{Write} und V_{Read} beliebig korreliert werden. Abbildung 7.21 zeigt den Fall mit einer positiven Lesespannung $V_{\text{Read}} = 2\text{ V}$. Die Programmierung des Bauteils erfolgt mit einem kurzen Spannungspuls von V_{Write} . Wenn eine Schreibspannung von 15 V angelegt ist, befindet sich die CV -Kennlinie auf der unteren Kurve und der Kondensator weist bei 2 V eine niedrige Kapazität auf, die als binär „0“ definiert werden kann. Um den Zustand der Kapazität umzukehren wird eine Schreibspannung von -15 V angelegt. Der Kondensator weist dann bei 2 V eine hohe Kapazität auf, die als binär „1“ definiert werden kann. Die Definition der binären Zustände „0“ und „1“ ist auch umkehrbar und hängt von der Schaltung der endgültigen Vorrichtung ab.

Bei der zeitabhängigen Kapazitätsmessung in Abbildung 7.21 (rechts) ist zu erkennen, dass die zwei Zustände der Kapazität nach der Entfernung von V_{Write} beim kontinuierlichen Auslesen erhalten bleiben und die Programmierung mehrmals wiederholt werden kann. Durch die anliegende Lesespannung ist eine leichte Abnahme, insbesondere bei der hohen Kapazität, zu sehen. Ein verlängerter Lesevorgang mit einer Dauer von 1.800 s für beide Zustände ist in Abbildung 7.22 gezeigt. Dabei ist die gemessene Kapazität auf den Anfangswert des hohen Zustands normiert. Aufgrund der Entladung wird der Unterschied zwischen den zwei Zuständen allmählich kleiner und die beiden Zustände werden nach einer bestimmten Zeit nicht mehr unterscheidbar sein. Die Standzeit des Speichers (*retention time*) hängt direkt davon ab, wie schnell die Differenz des hohen und niedrigen Zustands verschwindet. Dazu spielt die Lesespannung unter anderem auch eine Rolle. Obwohl eine große Lesespannung ($0 < V_{\text{Read}} < V_{\text{FB}}$) zu einer großen Differenz führen kann, wird die Stabilität der Differenz dabei reduziert, da die Entladung von einem Flachband begünstigt wird. Außerdem wird die Annäherung der zwei Kapazitäten in Abbildung 7.22 durch den kontinuierlichen Lesevorgang beschleunigt, wobei der Kondensator unter einer

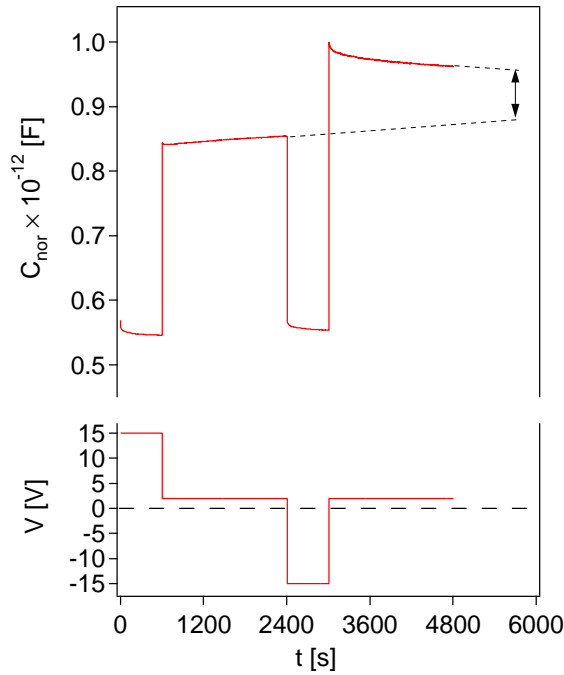


Abbildung 7.22.: Verlauf der hohen und niedrigen Kapazität bei dauerhaft anliegender Lesespannung für 1.800 s. Die Kapazität wird auf den Anfangswert des hohen Zustands normiert.

permanenten Beanspruchung der Lesespannung liegt. Für die Anwendungen kann es jedoch eine große Variation der Häufigkeit des Datenzugriffs geben und der Speicher wird nur beansprucht wenn die Daten ausgelesen werden. Je nach der Anwendung können die Lesezeit und die entsprechende Beanspruchungsdauer von einigen Nanosekunden bis zu Sekunden betragen. Für die Hochfrequenz-Komponenten, die mit solch einem bistabilen BST-Kondensator möglich sind, ist die Häufigkeit des Datenzugriffs eher gering. Deshalb wird die Stabilität bzw. die Standzeit der Kapazitätsdifferenz im Folgenden so untersucht, dass die Lesespannung nur beim Auslesen kurz angelegt wird und die Abtastungen logarithmisch verteilt sind.

In Abbildung 7.23 ist eine solche Messung dargestellt. Ein hoher bzw. niedriger Zustand wird am Anfang der Messung mit ± 15 V in den Kondensator eingeschrieben und der Verlauf der Kapazität wird anschließend mit 2 V logarithmisch über die Zeit verfolgt. Bei der Aufzeichnung wird die Ausgangsdifferenz ($t = 1$ s) zwischen den beiden Zuständen als Eins gesetzt und die Kapazitäten werden für eine übersichtlichere Illustration entsprechend normiert. Zwei Regime sind dabei zu erkennen. Die Differenz weist am Anfang einen rasanten Abfall auf und nimmt innerhalb von etwa 100 s auf 50 % ab. Die Entladung des hohen Zustands ist deutlich schneller als die des niedrigen Zustands, da die Lesespannung $V_{\text{Read}} = 2$ V die gleiche Polarität der

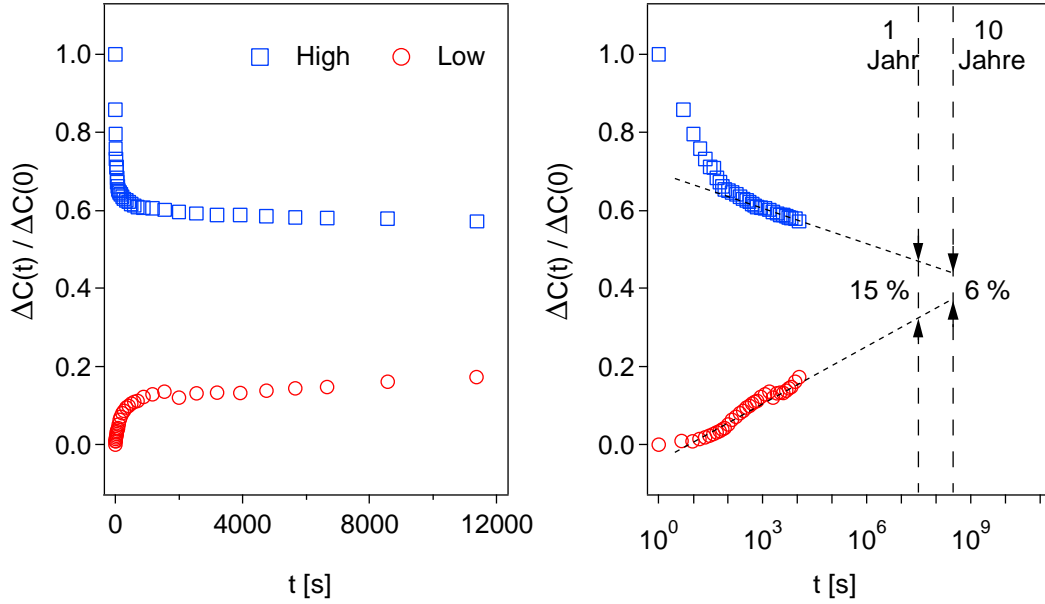


Abbildung 7.23.: Kennlinie der Standzeit eines bistabilen BST-Kondensators. Die Kapazität wird auf die Ausgangsdifferenz normiert. Die Standzeit wird auf 1 bzw. 10 Jahre für $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ extrapoliert.

Schreibspannung des niedrigen Zustands ($V_{\text{Write,low}} = 15\text{ V}$) besitzt. Nach ungefähr 100 s wird die Entladung deutlich langsamer und die Differenz stabilisiert. Die Extrapolation der Verläufe weist darauf hin, dass die Differenz nach einem Jahr 15 % und nach zehn Jahren noch 6 % betragen würde. Obwohl die Methode mit solch einer Extrapolation ein übliches Vorgehen für die Abschätzung der Standzeit verschiedener Speichertechnologien ist [264, 274–276], könnte eine beträchtliche Abweichung bzw. Verkürzung der echten Standzeit aufgrund von zum Beispiel Materialalterung und Temperaturschwankungen resultieren. Für eine genaue Bestimmung müssten zusätzliche Untersuchungen, wie z. B. Ermüdungstest, durchgeführt werden.

Basierend auf den bistabilen BST-Kondensatoren können passive programmierbare Hochfrequenz-Bauteile zur Radiofrequenz-Identifizierung (engl. radio frequency identification, Abk. RFID) realisiert werden. Hier werden zwei exemplarische Schaltungen und die entsprechenden Funktionsprinzipien vorgestellt.

Wie in Abbildung 7.24 (a) dargestellt, besteht die erste Schaltung aus bistabilen Kondensatoren B_1 bis B_n und Mikrowellenresonatoren R_1 bis R_n , verbunden mit einer Antenne (ANT) am Eingang. Jeder Resonator arbeitet bei einer einzelnen

Frequenz. Die Kodierung der ersten Schaltung erfolgt in einer Frequenzdomäne. Wenn die Schaltung durch den externen Leser bei Hochfrequenz in einer Bandbreite zwischen den Frequenzen f_1 und f_n angefragt wird, streuen die Resonatoren das Signal in ihren einzelnen Frequenzen zurück, wie die Peaks in durchgezogenen Linien in Abbildung 7.24 (a) bezeichnen. Diese rückgestreuten Signale werden dann extern detektiert. Die einzelnen Frequenzen f_1 und f_n stellen die ID-Codes von *Bit* 1 bis *Bit* n des RFID-Tags dar. Wenn die bistabilen Kondensatoren B_1 bis B_n durch die Schreib-Schnittstellen (engl. word lines) W_1 bis W_n geschrieben werden, werden die Kapazitäten zwischen den zwei Zuständen geschaltet. Da die Resonatoren parallel miteinander verbunden sind, führen die Kapazitäten der Kondensatoren zu einem Spektrum mit einzelnen Verschiebungen der Resonanzfrequenzen, wie die Peaks in gestrichelten Linien bezeichnen. Wenn die Kondensatoren unterschiedlich eingestellt sind, stellen die spektralen Lagen der Resonanzfrequenzen eine Folge von binären Zuständen „0“ und „1“ dar und der RFID-Tag wird dadurch programmiert.

Wie in Abbildung 7.24 (b) dargestellt, werden in der zweiten Schaltung Übertragungsleitungen TL_1 bis TL_n zwischen den kondensator-geladenen Resonatoren eingeführt. Die Kodierung dieser Schaltung arbeitet in der Zeitdomäne. Die Schaltung wird auf einer einzigen Frequenz f vom externen Leser angefragt und die rückgestreuten Signale werden in einer zeitlichen Abfolge gemessen. Wenn ein Impuls bei der Frequenz f von der Antenne empfangen wird, breitet er sich durch TL_1 bis TL_n fortlaufend aus. Zugleich streut der Impuls bei jedem kondensator-geladenen Resonator je nach seiner Impedanz zurück. Wie die durchgezogenen Linien im Kodierungsschema in Abbildung 7.24 (b) zeigen, werden die Rückstreuungen der Impulse zu unterschiedlichen Zeitpunkten t_1 bis t_n empfangen, welche die ID-Codes *Bit* 1 bis *Bit* n darstellen. Wenn die Kondensatoren B_1 bis B_n durch die Schreib-Schnittstellen W_1 bis W_n geschrieben werden, werden die Kapazitäten zwischen den zwei Zuständen geschaltet. Bei der Frequenz f verändert sich an jedem Resonator die Phasenverschiebung der reflektierten Impulse durch die veränderte Kapazität, wie die gestrichelten Linien bezeichnen. Wenn die Kondensatoren unterschiedlich eingestellt sind, stellen in diesem Fall statt Resonanzfrequenzen die Phasenverschiebungen eine Folge von binären Zuständen „0“ und „1“ dar und der RFID-Tag ist dadurch programmiert.

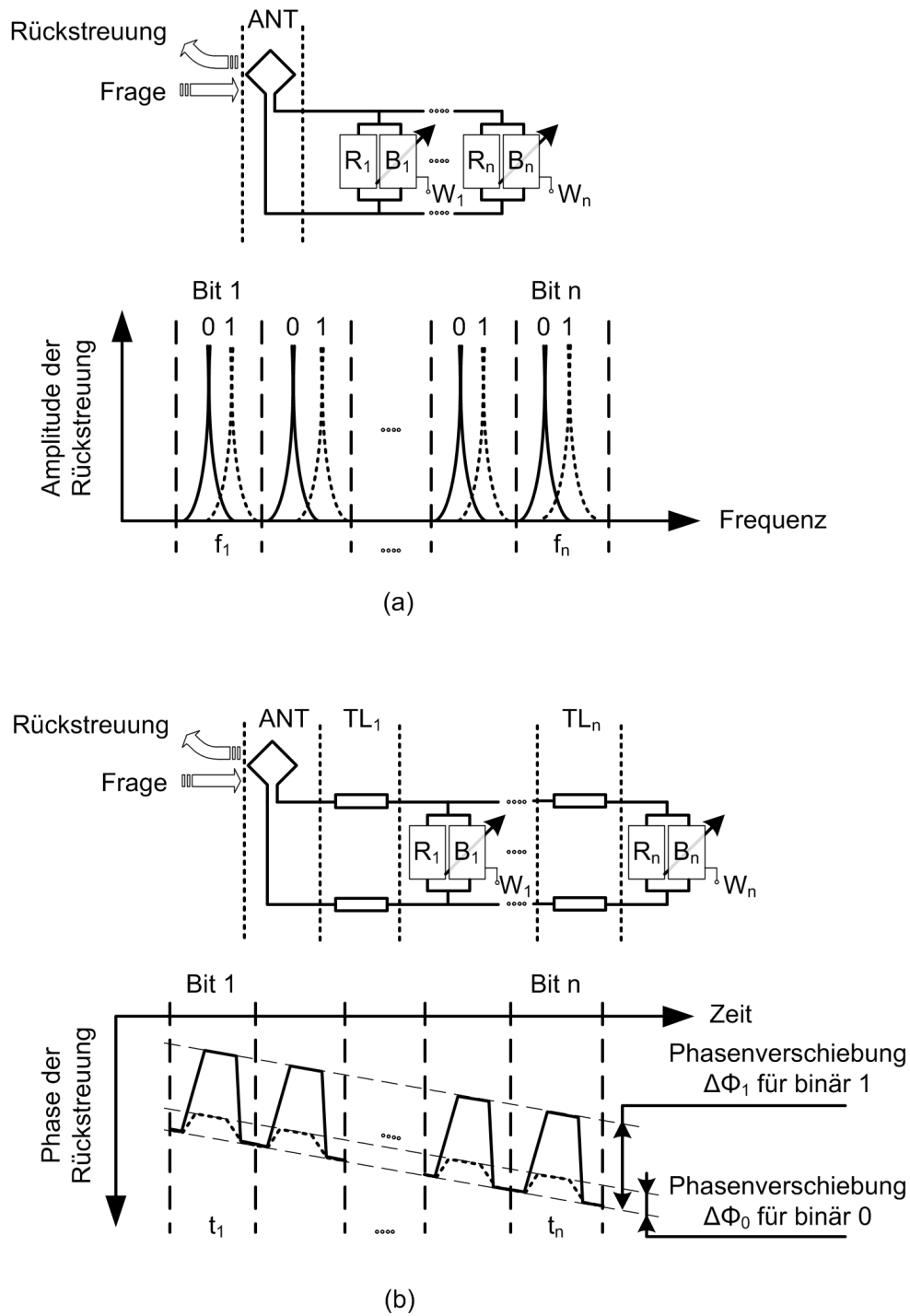


Abbildung 7.24.: Exemplarische Schaltungen und Kodierungsschemen für die Anwendungen der bistabilen BST-Kondensatoren als RFID-Tags in der Frequenzdomäne (a) und Zeitdomäne (b). R_n , B_n und W_n deuten die Widerstände, bistabile Kondensatoren und Schreib-Schnittstellen (engl. word lines) an.

7.4. Resistives Verhalten durch Elektrodenmodifizierung

Die dielektrischen Eigenschaften der BST-Schicht mit ITO-Elektroden wurde mittels Impedanz-Analyse untersucht. Die Probe besitzt eine Pt/BST/ITO-Struktur, deren IV -Verhalten auf einen ohmschen Kontakt an der oberen Grenzfläche und eine Schottky-Barriere an der unteren Grenzfläche hinweist. Dies wird durch die Impedanzmessungen von einem anderen Gesichtspunkt beleuchtet.

Die Frequenzabhängigkeit der Amplitude ($|Z|$) sowie der Phasenverschiebung (θ) der Impedanz von 10^2 bis 10^6 Hz ist in Abbildung 7.25 dargestellt. Positive und negative Spannungen unterschiedlicher Größen werden an der Probe angelegt, um die Ladungsträgerinjektion über die beiden Kontakte zu steuern. Ausgeprägte charakteristische Verhalten sind dabei zu erkennen.

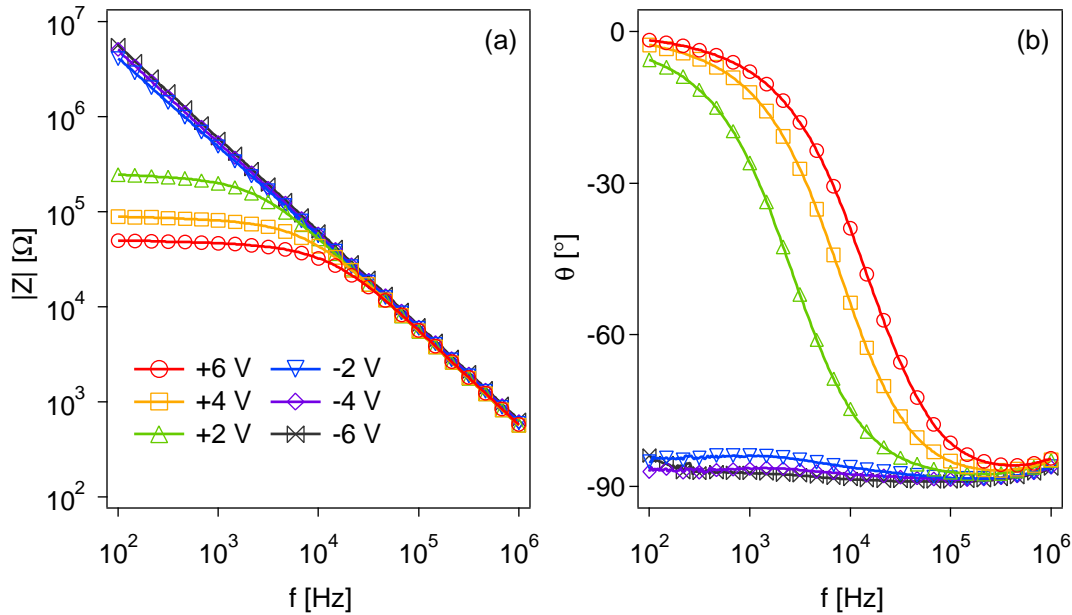


Abbildung 7.25.: Frequenz- und Spannungsabhängigkeit der Amplitude und Phasenverschiebung der Impedanz einer Pt/BST/ITO-Struktur.

Bei negativen Spannungen erfolgt die Elektronen-Injektion über den Pt/BST-Kontakt, welche durch die hohe Barrierenhöhe gering ist. Die Probe verhält sich kapazitiv. Die Amplitude $|Z|$ der Impedanz weist eine charakteristische umgekehrte Proportionalität zur Frequenz auf ($\propto 1/f$) und zeigt keine Variation mit der Größe der anliegenden Spannung. Bei der Phasenverschiebung θ , die den Winkel zwischen

7. Dielektrische Eigenschaften

dem Imaginärteil und Realteil der Impedanz bezeichnet, wird das kapazitive Verhalten nochmals deutlich. Der Strom ist unabhängig von der Frequenz nahezu -90° ($= \pi/2$) gegenüber der Spannung verschoben.

Dahingegen verhält sich die Probe unter positiven Spannungen deutlich anders, verursacht durch die hohe Ladungsträgerinjektion am BST/ITO-Kontakt. Bei $f < 10^4$ Hz ist ein Plateau in der Amplitude zu sehen und die Impedanz nimmt mit steigender Spannung ab. Die Kennlinien verlaufen bei hohen Frequenzen gleich und zeigen, im Vergleich mit den negativen Spannungen, keinen Unterschied mehr. Drei Regime werden bei der Phasenverschiebung beobachtet: (1) bei niedrigen Frequenzen liegen Strom und Spannung nahezu in Phase ($\theta \approx 0$). Das bedeutet, dass sich die Probe durch die hohe Elektronen-Injektion bei positiver Spannung resistiv verhält, was auch mit der Sättigung der Amplitude übereinstimmt; (2) je nach der Größe der anliegenden Spannung fängt ein Übergang bei $f = 0,5 - 5$ kHz an, in dem θ drastisch von 0 auf 90° abfällt; (3) bei $f = 50 - 100$ kHz verlaufen die Kennlinien wieder gleich und die Probe verhält sich, wie unter negativer Spannung, kapazitiv.

Eine ausführliche theoretische Behandlung der Impedanz in SCLC-Systemen wurde von van Vliet et al. durchgeführt [277, 278]. Danach ergibt sich die Impedanz bei kleinen Spannungen gemäß

$$Z = \frac{R}{1 + j\omega RC} = \frac{r(I)}{1 + j\omega r(I)C(I)}, \quad (7.18)$$

mit dem differentiellen Widerstand $r(I)$ ($= dV/dI$) und der Kapazität $C(I)$, die beide von dem SCLC-Strom bzw. der Ladungsträgerinjektion stark abhängig sind [220].

Während die injizierten Elektronen bei niedrigen Frequenzen durch die BST-Schicht transportiert werden können und sich die Schicht wie ein Widerstand verhält, weist die Impedanz bei erhöhter Frequenz eine Wende auf, deren Position von $r(I)$ und $C(I)$ abhängt. Wie die elektrischen Messungen in Abschnitt 6.3 zeigen, fällt der Widerstand mit zunehmender positiver Spannung, aufgrund des ohmschen Kontakts zwischen BST und ITO, drastisch ab ($r \propto V^{-\alpha}$, $\alpha \approx 1$ für ohmsches Regime und $\alpha \geq 2$ für SCLC-Regime). Obwohl die Kapazität unter positiver Spannung bei $f < 100$ kHz eine Zunahme aufweist (siehe Abbildung 7.26 (a)), ist die Änderung des Widerstands wesentlich stärker und das Produkt $r(I)C(I)$ lässt sich mit zunehmender Spannung reduzieren. Deshalb nimmt die Impedanz in diesem Frequenz-

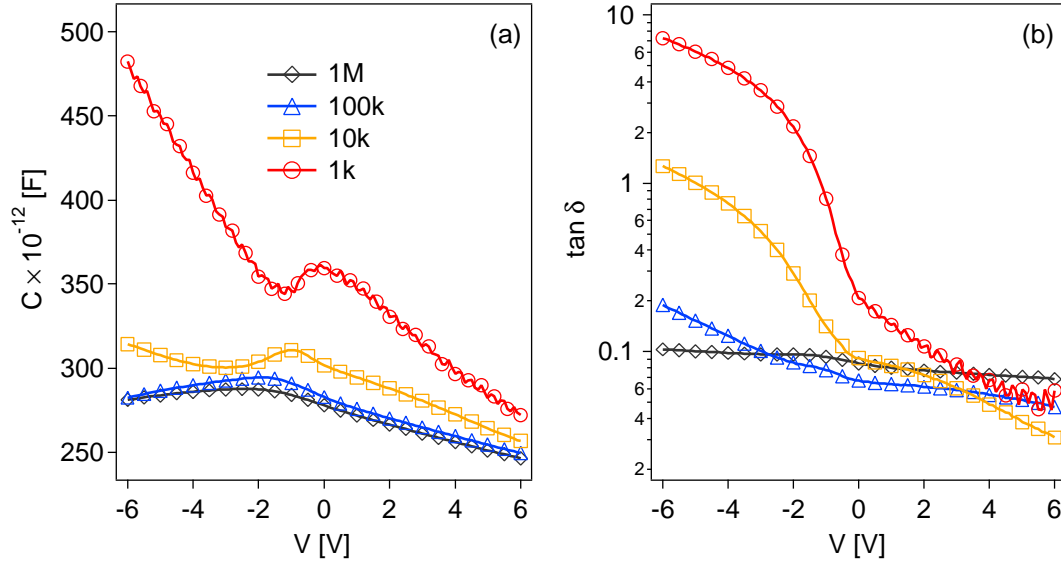


Abbildung 7.26.: Kapazität und dielektrischer Verlust der Pt/BST/ITO-Struktur unter Steuerspannung bei verschiedenen Frequenzen.

bereich ab und der Wendepunkt verschiebt sich zu höheren Frequenzen, wenn die anliegende Spannung erhöht wird.

In Abbildung 7.26 (a) ist die Spannungsabhängigkeit der Kapazität bei verschiedenen Frequenzen gezeigt. Eine signifikante Asymmetrie sowohl in der Kapazität als auch im Verlust, wie in Abbildung 7.26 (b) gezeigt, ist bei niedrigen Frequenzen zu erkennen. Diese Asymmetrie verschwindet langsam mit steigender Frequenz. Bei $f = 1 \text{ kHz}$ nimmt die Kapazität unter positiver Spannung, trotz der umgekehrten Spannungsabhängigkeit der relativen Permittivität von BST, rasant zu. Die Ursache dafür könnte die effektive Entfernung zwischen den beiden Elektroden sein, die durch injizierte und angesammelte Ladungsträger reduziert worden ist. Zudem soll der Anteil der anliegenden Spannung, die zur Steuerung der Permittivität führt, aufgrund des resistiven Verhaltens deutlich verringert werden.

Eine stärkere Asymmetrie zeigen die dielektrischen Verluste in Abbildung 7.26 (b), die eng mit den elektrischen Verhalten, das heißt, mit den durch das BST fließenden Strömen, zusammenhängt. Im resistiven Regime führen der ohmsche Kontakt und die darauffolgende hohe Elektronen-Injektion zu einem besonders hohen Verlust, der einen Unterschied von zwei Größenordnungen gegenüber dem Verlust unter negativer Spannung aufweist. Bei solch einem Verlust, der größer als eins ist, kann das Kondensator-Modell in Abbildung 3.7, mit dem die Kapazität und der Verlust

von der gemessenen Impedanz gemäß Gleichung 3.6 und 3.7 abgeleitet werden, eigentlich nicht mehr für die Darstellung der Impedanz eingesetzt werden, da sich die Probe nicht mehr kapazitiv, sondern resistiv verhält. Im Vergleich dazu, wenn das kapazitive Regime bei hohen Frequenzen erreicht wird, sinkt der dielektrische Verlust wieder auf ein niedriges Niveau, das bei BST-Kondensatoren üblich ist. Dabei kann das Kondensator-Modell wieder für die Interpretation der Impedanz verwendet werden.

7.5. Zusammenfassung der dielektrischen Untersuchungen

Die dielektrischen Eigenschaften der BST-Schichten wurden in der vorliegenden Arbeit mittels Impedanz- sowie Netzwerk-Analyse charakterisiert. Die Ergebnisse sind ein wichtiger Bestandteil der Arbeit, nicht nur wegen ihrer Bedeutung für Anwendungen, sondern auch für das Verstehen der Korrelation von Grenzflächen-, elektrischen und dielektrischen Eigenschaften. Die Kennwerte der dielektrischen Eigenschaften sind in erster Linie die Steuerbarkeit und der Gütefaktor, da sie als das wichtigste Maß für die Anwendung der BST-Bauteile in der Mikrowellentechnik dienen. Außerdem wurden Phänomene vorgestellt, die durch Grenzflächen- und Elektrodenmodifizierung erzeugt wurden.

Die geometrische Konstruktion des Bauteils weist als Erstes einen beträchtlichen Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften auf und verdient dadurch eine besondere Beachtung, um die Auswirkung der Geometrie von den intrinsischen Eigenschaften abzutrennen. Der Größeneinfluss der Kapazität, die bei der Parallelplattenstruktur vorwiegend durch die aktive Fläche des Kondensators bestimmt wird, wurde mit Hilfe der Netzwerk-Analyse im GHz-Bereich in Bezug auf den Abfall der Kapazität und der Steuerbarkeit sowie den Gütefaktor untersucht. Vier unterschiedliche Elektrodenflächen wurden exemplarisch untersucht. Das Ergebnis zeigt eine monotone Tendenz. Die Kapazität mit kleinen Elektroden weist nur eine geringe Abnahme mit steigender Frequenz auf ($\Delta C_{1 \rightarrow 5 \text{ GHz}} = 2,3\%$ bei $a = 6 \mu\text{m}$ und $5,4\%$ bei $a = 12 \mu\text{m}$), während die Kapazität mit großen Elektroden eine starke Abnahme zeigt ($\Delta C_{1 \rightarrow 5 \text{ GHz}} = 12,4\%$ bei $a = 24 \mu\text{m}$ und $35,5\%$ bei $a = 48 \mu\text{m}$). In Folge der verstärkten Abnahme der Kapazität verliert der Kondensator mit $a = 48 \mu\text{m}$ gegenüber $a = 6 \mu\text{m}$ eine Steuerbarkeit von mehr als 4% bei $f = 5 \text{ GHz}$, obwohl alle Kondensatoren bei $f = 1 \text{ GHz}$ eine nahezu gleiche Steuerbarkeit von rund 19%

unter $\mathcal{E} = 0,3 \text{ MV/cm}$ besitzen. Dieses Verhalten kann durch die mit steigender Frequenz abnehmende aktive Fläche, die für verschiedene Elektrodengrößen unterschiedliche Einflüsse aufweist, erklärt werden. Die Kondensatoren mit kleineren Dimensionen sind bei hohen Frequenzen somit sowohl weniger frequenzabhängig als auch steuerbarer. Diese Tendenz lässt sich beim Gütefaktor noch deutlicher erkennen. Der Gütefaktor variiert mit der Größe der Kapazität um einen Faktor von 10, unabhängig von der Frequenz. Die Miniaturisierung des Kondensators erhöht also signifikant die Effizienz, was auf extrinsische Verluste, nämlich den Serienwiderstand der metallischen Elektroden, zurückgeführt werden kann. Die Simulationen bei hohen Frequenzen weisen darauf hin, dass der Gütefaktor der BST-Kondensatoren durch den Einsatz der Metalle mit höheren Leitfähigkeiten als Elektroden deutlich verbessert werden kann.

Die Einführung einer Al_2O_3 -Zwischenschicht verändert erheblich die elektronische Eigenschaft der Grenzfläche und führt, je nach dem Verhältnis der Schichtdicken von BST und Al_2O_3 , zu einer blockierenden bzw. injizierenden Grenzfläche. Dieses Verhalten, das bei der elektrischen Charakterisierung bereits gezeigt wurde, wird bei der dielektrischen Charakterisierung von einem anderen Gesichtspunkt illustriert. Zur Verbesserung des Gütefaktors wird sicherlich eine blockierende Grenzfläche, das heißt, eine dicke Al_2O_3 -Schicht benötigt, da der dielektrische Verlust unter gewisser Bedingung direkt vom Leckstrom abhängen kann. Diese Abhängigkeit wird durch die Impedanz-Analyse bei $f = 1 \text{ MHz}$ von BST-Kondensatoren mit 0, 2,5 und 10 nm Al_2O_3 demonstriert. Während sich der Gütefaktor von zirka 30 auf 55 aufgrund der Al_2O_3 -Schicht erhöht, zeigt er nach Auslagern in Sauerstoff eine Verbesserung von zirka 80 ($d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0 \text{ nm}$) auf 200 ($d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10 \text{ nm}$). Dabei sind die Erhöhungen der Gütefaktoren auf die Verringerung der Leckströme und der Gitterspannungen zurückzuführen. Außerdem wurde beobachtet, dass eine erhöhte Elektronen-Injektion bei $d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,5 \text{ nm}$ durch den Tunnelprozess unter bestimmter Spannung auftritt, was zu einer beträchtlichen Reduktion des Gütefaktors führt. Dieses Verhalten unterstützt die elektrische Charakterisierung und zeigt die Korrelation von elektrischen und dielektrischen Eigenschaften. Im Gegensatz zu Messungen bei niedrigen Frequenzen, weisen die im GHz-Bereich gemessenen Gütefaktoren nur eine sehr geringe Änderung nach der Auslagerung in Abhängigkeit der Schichtdicke des Al_2O_3 auf. Dies deutet noch einmal darauf hin, dass die metallischen Verluste bei hohen Frequenzen den dominierenden Einfluss auf den Gütefaktor besitzen.

7. Dielektrische Eigenschaften

Durch die Al_2O_3 -Zwischenschicht werden auch die Kapazität und Steuerbarkeit verändert. Mit Hilfe des Modells von Parallelplattenkondensatoren kann die Kapazität der einzelnen Komponenten simuliert werden. Die Simulation weist auf eine scharfe Grenzfläche zwischen BST und Al_2O_3 hin, wie bereits aus den Photoemissionsmessungen abgeleitet. Dadurch wird eine Abschätzung der Spannungsverteilung in dem Schichtstapel ermöglicht, womit die reale Steuerbarkeit der BST-Schicht unter Berücksichtigung der über dem BST abfallenden Spannung charakterisiert werden kann. Es wird gezeigt, dass keine Veränderung der dielektrischen Eigenschaften der BST-Schicht durch Al_2O_3 vorhanden ist und die Verminderung der gesamten Steuerbarkeit allein durch die Verteilung der Spannung über dem Schichtstapel verursacht wird. Die geringere Steuerbarkeit durch die Einführung von Al_2O_3 ist technisch gesehen kein Hindernis für den Einsatz des BST/ Al_2O_3 -Schichtstapels als steuerbarer Kondensator. Durch die Optimierung der Schichtstruktur, wie z. B. die Reduzierung der Schichtdicke, kann eine ähnliche bzw. ausreichende Steuerbarkeit erzielt werden. Insofern kann die gesamte dielektrische Eigenschaft des BST durch die Al_2O_3 -Schicht verbessert werden.

Ein zusätzliches Phänomen, das durch die Kombination von BST und Al_2O_3 eingeführt wird, ist die ausgeprägte Hysterese, die im Gegensatz zur Literatur einem anderen Mechanismus zugeschrieben wird. Durch die Untersuchung verschiedener Ba/Sr-Verhältnisse sowie BST/ Al_2O_3 -Schichtdicken können Ferroelektrizität und intrinsische geladene Defekte als Hauptursache der Hysterese des BST/ Al_2O_3 -Systems ausgeschlossen werden. Hingegen wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der eine geladene Grenzfläche durch ambipolare Ladungsträgerinjektion umfasst. Die Eigenschaft solch einer Grenzfläche, nämlich die Aufladung und Entladung, kann mit Hilfe der zeitabhängigen Kapazitätzmessung demonstriert werden. Die Größe der Hysterese kann durch die Schichtdicke vor allem des Al_2O_3 , aber auch des BST, variiert werden, da die Ladungsträgerinjektion sowie das Energieband unmittelbar von der Spannungsverteilung in der Schicht abhängt.

Das Hystereseverhalten bietet eine zusätzliche Funktion für BST-Kondensatoren und kann für ein oder mehrere Einsatzgebiete ausgenutzt werden. Der bistabile Kondensator verhält sich im Grunde wie ein ferroelektrischer Speicher, der jedoch ein paraelektrisches Material enthält und deshalb einen geringeren dielektrischen Verlust aufweist. Dank der nicht flüchtigen Ladungsspeicherung an der BST/ Al_2O_3 -Grenzfläche verbraucht der Kondensator als Speicher nahezu keine Energie, die

Zustände des Speichers sind elektrisch programmierbar, und der Speicher wird durch das Auslesen nicht gelöscht. Ferner weist die Untersuchung auf eine aussichtsreiche Standzeit hin, bei der die Zustände in der Skala von Jahren noch unterscheidbar sind. Basierend auf dieser besonderen Eigenschaft werden Schaltungen und Funktionsprinzipien beispielsweise für Radiofrequenz-Identifizierungstechnik vorgestellt, die sowohl in Frequenzdomäne als auch in Zeitdomäne arbeiten können.

Obwohl sich ein hoher Anteil der Arbeit und Texte dieses Kapitels mit der Modifizierung durch die Al_2O_3 -Zwischenschicht befasst, ist die Modifizierung der dielektrischen Eigenschaften durch das Elektrodenmaterial ITO auch nicht übersehbar. Während sich die BST-Schicht unter negativer Spannung, das heißt, die Elektronen-Injektion findet bei der unteren Pt/BST-Grenzfläche statt, konstant kapazitiv verhält, können die dielektrischen Eigenschaften unter positiver Spannung, aufgrund des ohmschen Kontakts und der darauffolgenden hohen Elektronen-Injektion durch die obere BST/ITO-Grenzfläche, deutlich verändert werden. Die Amplitude und Phasenverschiebung der Impedanz zeigen bei positiver Spannung und niedrigen Frequenzen ein resistives Verhalten. Bei hohen Frequenzen wird wiederum kapazitives Verhalten beobachtet, wobei der Übergang zwischen 10^3 und 10^4 Hz liegt. Diese Eigenschaft wird durch die spannungsabhängigen Messungen der Kapazität und des Verlusts bei verschiedenen Frequenzen wiedergegeben, welche die Ladungsträgerinjektion aus einem anderen Gesichtspunkt darstellen. Die Auswertung und Diskussion der dielektrischen Charakterisierung für das BST/ITO-System sind in der vorliegenden Arbeit nur qualitativ. Für eine quantitative Beschreibung werden weitere Untersuchungen benötigt.

8. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Bariumstrontiumtitanat eignet sich aufgrund seiner (di)elektrischen Eigenschaften für verschiedene Anwendungsbereiche, wie z. B. Kommunikations-, Speicher- und Sensortechnologien. Dabei sind BST-Dünnschichten von besonderem Interesse, da die Dünnschichten, im Vergleich zu Keramiken oder Dickschichten, eine höhere Integrierbarkeit sowie einen geringeren Energieverbrauch bieten.

Die vorliegende Arbeit fasste sich mit der Modifizierung der BST-Dünnschichten in Hinsicht auf die Verbesserung der anwendungsorientierten Eigenschaften und die Erweiterung auf neue Funktionalitäten. Diese Arbeit wurde im Fachbereich Materialwissenschaft, Fachgebiet Oberflächenforschung an der Technischen Universität Darmstadt, innerhalb des Graduiertenkollegs *Steuerbare integrierbare Komponenten der Mikrowellentechnik und Optik*, angefertigt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei unterschiedliche Systeme der BST-Dünnschichten – BST/Pt, BST/ Al_2O_3 und BST/ITO – bezüglich der Grenzflächen-, elektrischen und dielektrischen Eigenschaften untersucht. Hierfür wurde die Herstellung der Schichten mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung an einem integrierten UHV-System durchgeführt. Mit Hilfe dieses integrierten Systems konnten die Grenzflächeneigenschaften zwischen BST und Al_2O_3 , bzw. ITO, mittels Photoelektronenspektroskopie *in situ* untersucht werden. Die Charakterisierung der BST-Bauteile erfolgt, in enger Zusammenarbeit mit dem Fachgebiet Mikrowellentechnik, mittels Strom-Spannungs-Messungen für die elektrischen Eigenschaften und Impedanz- bzw. Netzwerk-Analyse für die dielektrischen Eigenschaften. Die Untersuchungen mit Photoemission, elektrischen und dielektrischen Methoden ergänzen sich und stellten die Einflüsse der Modifizierungen in drei unterschiedlichen Aspekten dar.

(Ba,Sr)TiO₃ mit Pt-Elektrode

In der Vergangenheit sind bereits die Materialeigenschaften von kathodenzerstäubten BST-Dünnschichten sowie die Kontakteigenschaften der Pt/BST/Pt-Struktur im Fachgebiet Oberflächenforschung untersucht worden [134]. Diese MIM-Struktur diente in dieser Arbeit als die Ausgangsstruktur für steuerbare Kondensatoren. Basierend auf den im Vorfeld erworbenen Kenntnissen wurde die Untersuchung mittels elektrischer und dielektrischer Charakterisierungen erweitert.

Die Strom-Spannungs-Messungen zeigten, dass die Reihenfolge der Deposition starke Einflüsse auf die elektrischen Eigenschaften hatte. Die Leckströme, die durch den oberen BST/Pt-Kontakt limitiert wurden, waren wesentlich höher als die durch den unteren Kontakt limitierten Ströme. Dieses Verhalten konnte auf die unterschiedlichen Barrierenhöhen, die durch Grenzflächendefektzustände verursacht worden sind, zurückgeführt werden. Eine Auslagerung in Sauerstoff führte zu einer starken Reduktion der Leckströme am oberen Kontakt und demzufolge eine symmetrischere *IV*-Kennlinie.

Ferner wurden *IV*-Messungen mit Hilfe der Schottky-thermionischen-Emission simuliert. Während die Simulation für den oberen Kontakt eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten aufwies, wurde eine erhebliche Abweichung für den unteren Kontakt beobachtet. Die Simulation weist darauf hin, dass die Verringerung der Barrierenhöhe am unteren Kontakt viel stärker ist als die, die alleine durch die Bildladung an einer scharfen Pt/BST-Grenzfläche verursacht werden sollte. Dies konnte durch eine Grenzflächenschicht zwischen dem Pt-Substrat und der BST-Schicht, einem sogenannten *dead layer*, erklärt werden. Obwohl die Ursache für die Ausbildung solch einer Grenzflächenschicht noch nicht vollständig geklärt ist, ist das Vorhandensein dieser Schicht experimentell mehrfach bestätigt worden [40, 42, 207, 208]. Diese Schicht verfügt, im Vergleich zum Schichtvolumen des BST, über eine erhöhte Defektkonzentration und eine reduzierte relative Permittivität. Durch die verminderten Eigenschaften, insbesondere die kleine relative Permittivität, fällt ein beträchtlicher Teil der angelegten elektrischen Spannung über diese Grenzflächenschicht ab. Dies führt zu einer verstärkten Verringerung der Barrierenhöhe am unteren Kontakt und einer erhöhten Elektronen-Injektion. Durch die Einführung dieses Effekts in die Simulation konnte eine gute Übereinstimmung mit

der Messung erreicht werden, wodurch die Ausbildung der Grenzflächenschicht untermauert werden konnte.

Die dielektrischen Untersuchungen der Pt/BST/Pt-Struktur konzentrieren sich auf die Bauteil-Eigenschaften bei Mikrowellenfrequenzen. Hierbei wurde der Größeneinfluss der Bauteil-Geometrie bzw. der Kapazität mit verschiedenen Elektrodengrößen charakterisiert. Mit steigender Frequenz zeigten die Kondensatoren mit kleinen Elektrodengrößen sowohl einen geringeren Abfall der Kapazität und der Steuerbarkeit als auch einen höheren Gütefaktor. Eine deutlich bessere gesamte dielektrische Eigenschaft, die durch den Qualitätsfaktor ($\eta = \tau Q$) bezeichnet wird, zeigten deshalb die Kondensatoren mit kleinen Kapazitäten. Die Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Elektroden die größten Einflüsse auf die Bauteil-Eigenschaften bei hohen Frequenzen haben. Mit Hilfe des Ersatzschaltbildes mit einem Parallel- und einem Serienwiderstand konnte der Größeneinfluss der Kapazität auf den Gütefaktor erklärt werden, wobei die Verbesserung des Gütefaktors hauptsächlich auf die aus kleinen Elektroden resultierenden kleinen Kapazitäten zurückzuführen war. Zudem zeigten die Simulationen, dass die dielektrischen Verluste des Bauteils bei Mikrowellenfrequenzen vorwiegend durch den elektrischen Widerstand der Elektroden, also den Serienwiderstand R_S , verursacht worden sind. Gute Übereinstimmung mit den Messwerten erfolgte im Besonderen bei hohen Frequenzen ($f > 3 \text{ GHz}$). Basierend auf den Untersuchungen ist daher zu erwarten, dass bessere dielektrische Eigenschaften der BST-Kondensatoren mit einer MIM-Struktur durch eine weitere Miniaturisierung der Geometrie mit strukturierten oberen und unteren Elektroden, sowie durch die Verwendung von Metallen mit höheren Leitfähigkeiten realisiert werden können.

(Ba,Sr)TiO₃ mit Al₂O₃-Schicht

Der ursprüngliche Zweck der Einführung der Al₂O₃-Schicht in die BST-Kondensatoren war die Verringerung von Leckströmen, insbesondere beim oberen BST/Pt-Kontakt, was zu niedrigen dielektrischen Verlusten, längerer Lebensdauer sowie geringerem Energieverbrauch führen sollte. Die Grenzflächenexperimente mittels Photoelektronenspektroskopie zeigten, dass eine scharfe Grenzfläche und eine hohe Barrierenhöhe für Elektronen-Injektion bei beiden Depositionsreihenfolgen (BST/Al₂O₃ bzw. Al₂O₃/BST) ausgebildet wurden. Durch diese blockierende Grenzfläche sollte

8. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

die Ladungsträgerinjektion wesentlich verhindert werden. Bei elektrischen Untersuchungen zeigte sich auch eine Abnahme der Leckströme mit steigender Schichtdicke der Al_2O_3 -Barrierschicht. Im Gegensatz zum BST/Pt-Kontakt, wobei die Ladungsträgerinjektion durch die Schottky-Barriere limitiert ist, sind die Leckströme bei der BST/ Al_2O_3 /Pt-Anordnung nicht auf die Schottky-thermionische-Emission zurückzuführen. Diese Aussage unterstützte die *IV*-Messungen der in Sauerstoff ausgelagerten Proben, bei denen die Kennlinien der Proben mit Al_2O_3 , gegenüber dem verringerten Strom der Probe ohne Al_2O_3 , ein nahezu unverändertes Verhalten aufwiesen.

Darüber hinaus wurde nach der Auslagerung ein leicht höherer Strom bei der Probe mit einer dünnen Al_2O_3 -Schicht, im Vergleich mit der Probe ohne Al_2O_3 , bei hohen Feldstärken beobachtet. Unter Berücksichtigung der aus den Grenzflächenexperimenten ermittelten Energiebandanpassung zwischen BST und Al_2O_3 wurde die erhöhte Ladungsträgerinjektion dem direkten Tunneln durch die dünne Al_2O_3 -Schicht zugeschrieben. Aufgrund des großen Unterschieds der relativen Permittivität zwischen BST und Al_2O_3 fällt ein beträchtlicher Teil der angelegten Spannung, ähnlich wie bei einem *dead layer* zwischen BST und Pt, über die Al_2O_3 -Schicht ab, wodurch eine hohe Anzahl von Elektronen direkt vom Pt ins Leitungsband des BST injiziert werden können. Hierbei spielt die Dicke der Al_2O_3 -Schicht die kritische Rolle für die Injektion bzw. das Tunneln, da sie nicht nur über die abfallende Spannung, sondern auch über die Tunnelwahrscheinlichkeit entscheidet. Dies wurde durch die *IV*-Messungen einer Folge von BST-Schichten mit unterschiedlich dicken Al_2O_3 -Schichten verdeutlicht. Sehr dünne Al_2O_3 -Schichten dienen demnach nicht als eine Barrierschicht, sondern als eine Injektionsschicht, durch die die Ladungsträgerinjektion verstärkt werden kann. Basierend auf den Ergebnissen des BST/ Al_2O_3 -Schichtstapels wurde anschließend ein verallgemeinerter Mechanismus vorgeschlagen, der im Prinzip eine ambipolare Injektion realisieren könnte. Dafür ist ein optimiertes Verhältnis sowohl der relativen Permittivitäten als auch der Schichtdicken von wichtiger Bedeutung.

Zusammen mit den *IV*-Messungen demonstrierten die *CV*-Messungen bei $f = 1$ MHz die Korrelation zwischen elektrischen und dielektrischen Eigenschaften der BST-Schichten. Die verringerten Leckströme durch die Al_2O_3 -Barrierschicht führten zu einer Erhöhung des Gütefaktors. Dahingegen verursachte der Tunnelstrom durch die Al_2O_3 -Injektionsschicht einen rasanten Abfall des Gütefaktors. Nach der

Auslagerung in Sauerstoff war die Erhöhung des Gütefaktors bei den Proben mit eingeführten Al_2O_3 -Schichten, aufgrund der Relaxation der Gitterspannung, noch signifikanter, insbesondere für die Probe mit einer dicken Al_2O_3 -Schicht. Im GHz-Bereich werden allerdings diese Effekte geschwächt, da die metallischen Verluste der Elektroden wiederum überwiegen.

Die Kapazität und Steuerbarkeit der BST-Kondensatoren mit Al_2O_3 -Schichten wurden mit dem Modell der Parallelkondensatoren simuliert. Die Simulation zeigte eine gute Übereinstimmung mit den experimentell gemessenen Werten und bietet deshalb die Möglichkeit für die Abschätzung der Spannungsverteilung sowie der realen Steuerbarkeit der BST-Schicht. Unter Betrachtung der über dem BST abfallenden Spannung deutet die Simulation darauf hin, dass keine Veränderung der dielektrischen Eigenschaften der BST-Schicht durch die Einführung der Al_2O_3 -Schicht verursacht wurde. Mit Hilfe einer Optimierung der Schichtstruktur, wie z. B. einer Reduzierung der BST-Schichtdicke, kann die durch die Al_2O_3 -Schicht verminderte Steuerbarkeit wieder deutlich erhöht werden. Zusammen mit den verbesserten Gütefaktoren führt dies zu einer besseren gesamten Eigenschaft der BST-Kondensatoren.

Die Hysterese der CV -Kennlinien, die durch die Kombination von BST und Al_2O_3 eingeführt wird, wurde in dieser Arbeit aufgedeckt und systematisch untersucht. Dabei bekamen unter anderem die Verhältnisse des Ba/Sr-Anteils und der BST/ Al_2O_3 -Schichtdicken sowie die dynamische Entwicklung der Kapazität mittels zeitabhängigen Kapazitätsmessungen die wichtigste Beachtung. Das Hystereseverhalten im BST/ Al_2O_3 -System unterscheidet sich von ähnlichen Beobachtungen in der Literatur in einer deutlich ausgeprägten Hysterese und deren Abhängigkeit von der Al_2O_3 -Schichtdicke. Eine geladene BST/ Al_2O_3 -Grenzfläche, die durch die ambipolare Ladungsträgerinjektion erzeugt werden kann, wurde durch die Ct -Messungen dargestellt und als die Ursache der Hysterese vorgeschlagen. Die an der Grenzfläche gespeicherte Ladung verursacht einen Unterschied der Kapazität zwischen dem Vor- und Rücklauf der angelegten Spannung. Dieser Unterschied kann für die Definition logischer Zustände eines Speichers ausgenutzt werden und führt eine neue Funktion als programmierbarer bistabiler Kondensator ein. Die Eigenschaft solcher Kondensatoren wurde in Bezug auf die Programmierbarkeit und die Standzeit charakterisiert.

(Ba,Sr)TiO₃ mit ITO-Elektrode

Im Gegensatz zum BST-Kondensator, bei dem eine hohe Barrierenhöhe am BST/Pt-Kontakt erwünscht ist, wird eine injizierende Grenzfläche, zum Beispiel durch einen ohmschen Kontakt, für viele weitere Anwendungen wie Leuchtdioden, Feldeffekttransistoren und akustische Sensoren, benötigt. Außerdem wird durch solch einen Kontakt ermöglicht, die Eigenschaft des BST-Schichtvolumens zu untersuchen, da der Transport der Ladungsträger nicht mehr von der Grenzfläche, sondern hauptsächlich vom Schichtvolumen limitiert ist. Vor diesem Hintergrund wurde das transparente leitfähige Oxid – Sn-dotiertes In₂O₃ – als Elektrodenmaterial zur Realisierung eines injizierenden bzw. ohmschen Kontakts zum BST in Rahmen dieser Arbeit eingesetzt. Die Grenzflächenuntersuchungen zeigten, dass die Kontakteigenschaft zwischen BST und ITO stark von den Depositionsbedingungen abhängt. Bei der Abscheidung von ITO auf BST bildete sich ein annähernd ohmscher Kontakt, während eine größere Barrierenhöhe bei der Abscheidung von BST auf ITO gemessen wurde. Dieser Unterschied wurde der Oxidation der ITO-Schicht während der BST-Abscheidung zugeschrieben, da die Konzentration der freien Ladungsträger und die Lage des Fermi-niveaus des ITO stark von seinem Oxidationszustand abhängen [173].

Die mittels Photoemission ermittelten Barrierenhöhen an der BST/ITO-Grenzfläche wurden durch die elektrische Charakterisierung bestätigt. Eine ausgeprägte Diodenkennlinie wurde sowohl bei der Pt/BST/ITO- als auch bei der ITO/BST/ITO-Schichtstruktur beobachtet. Durch diese Modifizierung konnte ein hoher Gleichrichtungsquotient, insbesondere bei Pt/BST/ITO, erreicht werden. Eine nähere Betrachtung der *IV*-Kennlinie, die eine charakteristische Form mit mehreren Steigungen trägt, weist deutlich darauf hin, dass der Transport der Ladungsträger mit dem raumladungsbegrenzten Strom verknüpft ist. Dieses Verhalten entspricht sowohl einer geringen Elektronenmobilität als auch einer hohen Konzentration von Fallenzuständen in der BST-Schicht.

Eine gute Übereinstimmung zeigte ebenfalls die dielektrische Charakterisierung der Pt/BST/ITO-Struktur. Während sich die Probe unter negativer Spannung, bei der die Ladungsträgerinjektion von der Pt/BST-Grenzfläche limitiert ist, durchweg kapazitiv verhält, weist sie in den Impedanzspektren bei positiver Spannung mit steigender Frequenz einen eindeutigen Übergang von resistivem zu kapazitivem

Verhalten auf. Das resistive Verhalten resultiert aus injizierten und angesammelten Ladungsträger an der BST/ITO-Grenzfläche und ist bei der Kapazitätsmessung durch die Frequenzabhängigkeit der Asymmetrie der Kennlinien zu erkennen.

Ausblick

Im Hinblick auf die auf BST-Dünnschichten basierenden steuerbaren Mikrowellenkomponenten wird zunächst eine weitere Miniaturisierung der Bauteil-Geometrie durch Schichtstrukturierung mittels Photolithographie und Ionenätzen für die Verbesserung der dielektrischen Eigenschaften vorgeschlagen. Andererseits können neue Metallisierungen, das heißt, das Ersetzen bzw. Kombinieren von Platin mit anderen Metallen, die eine höhere elektrische Leitfähigkeit besitzen, zu einer Erhöhung des Gütefaktors führen. Darüber hinaus können dafür noch weitere neuartige Oxide oder Nitride als Elektrode oder Passivierungsschicht in Frage kommen.

Ausgehend von BST-Kondensatoren zeigen die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse, dass die Eigenschaften des BST weitgehend modifiziert werden können. In Abhängigkeit des Elektrodenmaterials bzw. von Zwischenschichten kann sich BST entweder wie ein Halbleiter oder wie ein Isolator verhalten. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, vollkommen neue Funktionen und Bauelemente basierend auf diesem Material zu realisieren.

Einerseits ergibt sich aus der Modifizierung eine neue Methode zur Ladungsträgerinjektion. Hierbei können negative, positive oder beide Sorten von Ladungsträgern an entgegengesetzten Elektroden injiziert werden, auch wenn das Material zum Ladungstransport eine hohe Bandlücke und eine geringe Dotierbarkeit besitzt. Mit Hilfe dieser Methode könnte es zukünftig möglich sein, elektronische und optoelektronische Bauelemente, wie z. B. Leuchtdioden, Feldeffekttransistoren und Überspannungsschutz, zu realisieren. Da mit dieser Methode keine Dotierung bzw. Ausbildung eines P/N-Übergangs für die Ladungsträgerinjektion erforderlich ist, erlaubt eine derartige Struktur eine breitere Auswahl an Materialien sowie geringere Anforderung bezüglich der Bandanpassung an den Elektroden. Die bisher gewonnenen Erkenntnisse bieten für die Realisierung obiger Anwendungen einen guten Ansatz zur weiterführenden Entwicklung und Optimierung. Zum besseren Verständnis

8. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

der Volumeneigenschaften von BST-Dünnschichten bietet die modifizierte Ladungsträgerinjektion zusätzlich die Möglichkeit, die Beweglichkeit der Ladungsträger in undotierten Schichten, die bisher nicht direkt experimentell bestimmt wurde, zu untersuchen. Dafür sind weitere elektrische und dielektrische Charakterisierungen, zum Beispiel mit variierender Temperatur oder Atmosphäre, von großem Interesse.

Eine weitere Eigenschaft, die durch die modifizierte Ladungsträgerinjektion zugänglich wird, ist die Ladungsspeicherung an der Grenzfläche. Diese Grenzflächenladung ist eng mit der dielektrischen Eigenschaft der BST-Schicht assoziiert und ermöglicht zum Beispiel die Realisierung neuer Hochfrequenz-Komponenten – bistabile Kondensatoren. Die programmierbare und nicht flüchtige Speicherung der Grenzflächenladung, die solche Kondensatoren bieten, kann zukünftig für Anwendungen, wie z. B. die Radiofrequenz-Identifizierungstechnik, eingesetzt werden. Über die bisherigen Untersuchungen hinaus sollten weitere Charakterisierung und Optimierung der Standzeit sowie der Geschwindigkeit der bistabilen Kondensatoren durchgeführt werden. Schließlich sind für die Herstellung der endgültigen einsatzfähigen Bauelemente der Entwurf der Schaltungsstruktur und die Durchführung der Prozessierung von Bedeutung.

Literaturverzeichnis

- [1] TAGANTSEV, A. K. ; SHERMAN, V. O. ; ASTAFIEV, K. F. ; VENKATESH, J. ; SETTER, N.: Ferroelectric materials for microwave tunable applications. In: *Journal of Electroceramics* 11 (2003), S. 5–66
- [2] BAO, P. ; JACKSON, T. J. ; WANG, X. ; LANCASTER, M. J.: Barium strontium titanate thin film varactors for room-temperature microwave device applications. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008), S. 063001
- [3] GEVORGIAN, S.: Agile microwave devices. In: *IEEE Microwave Magazine* 10 (2009), S. 93–98
- [4] WASER, R. (Hrsg.): *Nanoelectronics and information technology*. 2. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, 2005
- [5] SCOTT, J. F.: *Ferroelectric memories*. Springer, Berlin, 2000
- [6] HUYBRECHTS, B. ; ISHIZAKI, K. ; TAKATA, M.: The Positive Temperature-Coefficient of Resistivity in Barium-Titanate. In: *Journal of Materials Science* 30 (1995), S. 2463–2474
- [7] TAMURA, H. ; YOSHIDA, A. ; GOTOH, K. ; HASUO, S. ; VANDUZER, T.: A Superconducting Resonant Tunneling Transistor with Insulating Base Layer. In: *IEEE Transactions on Applied Superconductivity Transactions on Magnetics* 27 (1991), S. 2594–2597
- [8] TAMURA, H. ; YOSHIDA, A. ; HASUO, S.: Transistor Action Based on Field-Effect Controlled Current Injection into an Insulator/SrTiO₃ Interface. In: *Applied Physics Letters* 59 (1991), S. 298–300
- [9] YOSHIDA, A. ; TAMURA, H. ; TAKAUCHI, H. ; HATO, T. ; YOKOYAMA, N.: 3 Terminal Field-Effect Superconducting Device Using SrTiO₃ Channel. In: *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 5 (1995), S. 2892–2895
- [10] KAN, D. S. ; TERASHIMA, T. ; KANDA, R. ; MASUNO, A. ; TANAKA, K. ; CHU, S. C. ; KAN, H. ; ISHIZUMI, A. ; KANEMITSU, Y. ; SHIMAKAWA, Y. ; TAKANO, M.: Blue-light emission at room temperature from Ar⁺-irradiated SrTiO₃. In: *Nature Materials* 4 (2005), S. 816–819
- [11] KAN, D. ; KANDA, R. ; KANEMITSU, Y. ; SHIMAKAWA, Y. ; TAKANO, M. ; TERASHIMA, T. ; ISHIZUMI, A.: Blue luminescence from electron-doped SrTiO₃. In: *Applied Physics Letter* 88 (2006), S. 191916
- [12] RUBANO, A. ; PAPARO, D. ; RADOVIC, M. ; SAMBRI, A. ; GRANOZIO, F. M. ; UCCIO, U. S. ; MARRUCCI, L.: Time-resolved photoluminescence of n-doped SrTiO₃. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), S. 021102
- [13] SMYTH, D. M.: *The defect chemistry of metal oxides*. Oxford University Press Inc., Oxford, 2000

- [14] DIETZ, G. W. ; ANTPOHLER, W. ; KLEE, M. ; WASER, R.: Electrode Influence on the Charge-Transport through SrTiO₃ Thin-Films. In: *Journal of Applied Physics* 78 (1995), S. 6113–6121
- [15] YAMAMICHI, S. ; YAMAMICHI, A. ; PARK, D. G. ; KING, T. J. ; HU, C. M.: Impact of time dependent dielectric breakdown and stress-induced leakage current on the reliability of high dielectric constant (Ba,Sr)TiO₃ thin-film capacitors for Gbit-Scale DRAMs. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 46 (1999), S. 342–347
- [16] HUANG, S. C. ; CHEN, H. M. ; WU, S. C. ; LEE, J. Y. M.: Time dependent dielectric breakdown of paraelectric barium-strontium-titanate thin film capacitors for memory device applications. In: *Journal of Applied Physics* 84 (1998), S. 5155–5157
- [17] NICOLLIAN, E. H. ; BREWS, J. R.: *MOS Physics and Technology*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1982
- [18] WARNER, R. M. J. ; GRUNG, B. L.: *MOSFET Theory and Design*. Oxford University Press Inc., Oxford, 1999
- [19] HALL, R. N.: Tunnel diodes. In: *IRE Transactions on Electron Devices* 7 (1960), S. 1–9
- [20] ESAKI, L.: Discovery of the tunnel diode. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 23 (1976), S. 644–647
- [21] SCHUBERT, E.: *Light-emitting diodes*. 2. Auflage. Cambridge University Press, Cambridge, 2007
- [22] PAINE, D. C. ; YEOM, H. Y. ; YAGLIOGLU, B. ; LETERRIER, Y. ; CRAWFORD, G (Hrsg.): *Flexible flat panel displays*. John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, 2005
- [23] GEFFROY, B. ; LE ROY, P. ; PRAT, C.: Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. In: *Polymer International* 55 (2006), S. 572–582
- [24] BRABEC, C. J. ; SARICIFTCI, N. S. ; HUMMELEN, J. C.: Plastic solar cells. In: *Advanced Functional Materials* 11 (2001), S. 15–26
- [25] JAHNG, W. S. ; FRANCIS, A. H. ; MOON, H. ; NANOS, J. I. ; CURTIS, M. D.: Is indium tin oxide a suitable electrode in organic solar cells? Photovoltaic properties of interfaces in organic p/n junction photodiodes. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), S. 093504
- [26] KITTEL, C.: *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996
- [27] JONA, F. ; SHIRANE, G.: *Ferroelectric Crystals*. Pergamon, Oxford, 1962
- [28] SONIN, A. S. ; STRUKOW, B. A. ; SCHMIDT, G (Hrsg.): *Einführung in die Ferroelektrizität*. Vieweg, Braunschweig, 1974

- [29] LINES, M. ; GLASS, A. M.: *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Clarendon, Oxford, 1977
- [30] LYTLE, F. W.: X-Ray Diffractometry of Low-Temperature Phase Transformations in Strontium Titanate. In: *Journal of Applied Physics* 35 (1964), S. 2212–2215
- [31] OKAZAKI, A. ; KAWAMINA, M.: Lattice-Constant of Strontium-Titanate at Low-Temperatures. In: *Materials Research Bulletin* 8 (1973), S. 545–550
- [32] EVANS, H. T.: An X-Ray Diffraction Study of Tetragonal Barium Titanate. In: *Acta Crystallographica* 14 (1961), S. 1019–1026
- [33] MERZ, W. J.: The Electric and Optical Behavior of BaTiO₃ Single-Domain Crystals. In: *Physical Review* 76 (1949), S. 1221–1225
- [34] PISKUNOV, S. ; HEIFETS, E. ; EGLITIS, R. I. ; BORSTEL, G.: Bulk properties and electronic structure of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ perovskites: an ab initio HF/DFT study. In: *Computational Materials Science* 29 (2004), S. 165–178
- [35] BENTHEM, K. van ; ELSASSER, C. ; FRENCH, R. H.: Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory. In: *Journal of Applied Physics* 90 (2001), S. 6156–6164
- [36] WEMPLE, S. H.: Polarization Fluctuations and Optical-Absorption Edge in BaTiO₃. In: *Physical Review B* 2 (1970), S. 2679–2689
- [37] VENDIK, O. G. ; ZUBKO, S. P.: Ferroelectric phase transition and maximum dielectric permittivity of displacement type ferroelectrics (Ba_xSr_{1-x}TiO₃). In: *Journal of Applied Physics* 88 (2000), S. 5343–5350
- [38] JEON, J. H.: Effect of SrTiO₃ concentration and sintering temperature on microstructure and dielectric constant of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃. In: *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), S. 1045–1048
- [39] SHAW, T. M. ; SUO, Z. ; HUANG, M. ; LINIGER, E. ; LAIBOWITZ, R. B. ; BANIECKI, J. D.: The effect of stress on the dielectric properties of barium strontium titanate thin films. In: *Applied Physics Letters* 75 (1999), S. 2129–2131
- [40] BASCERI, C. ; STREIFFER, S. K. ; KINGON, A. I. ; WASER, R.: The dielectric response as a function of temperature and film thickness of fiber-textured (Ba,Sr)TiO₃ thin films grown by chemical vapor deposition. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), S. 2497–2504
- [41] SINNAMON, L. J. ; BOWMAN, R. M. ; GREGG, J. M.: Investigation of dead-layer thickness in SrRuO₃/Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃/Au thin-film capacitors. In: *Applied Physics Letters* 78 (2001), S. 1724–1726
- [42] STREIFFER, S. K. ; BASCERI, C. ; PARKER, C. B. ; LASH, S. E. ; KINGON, A. I.: Ferroelectricity in thin films: The dielectric response of fiber-textured (Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z} thin films grown by chemical vapor deposition. In: *Journal of Applied Physics* 86 (1999), S. 4565–4575

- [43] PERTSEV, N. A. ; ZEMBILGOTOV, A. G. ; HOFFMANN, S. ; WASER, R. ; TAGANTSEV, A. K.: Ferroelectric thin films grown on tensile substrates: Renormalization of the Curie-Weiss law and apparent absence of ferroelectricity. In: *Journal of Applied Physics* 85 (1999), S. 1698–1701
- [44] CHANG, W. T. ; HORWITZ, J. S. ; CARTER, A. C. ; POND, J. M. ; KIRCHOFFER, S. W. ; GILMORE, C. M. ; CHRISEY, D. B.: The effect of annealing on the microwave properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), S. 1033–1035
- [45] TAYLOR, T. R. ; HANSEN, P. J. ; ACIKEL, B. ; PERVEZ, N. ; YORK, R. A. ; STREIFFER, S. K. ; SPECK, J. S.: Impact of thermal strain on the dielectric constant of sputtered barium strontium titanate thin films. In: *Applied Physics Letters* 80 (2002), S. 1978–1980
- [46] LEE, W. J. ; KIM, H. G. ; YOON, S. G.: Microstructure dependence of electrical properties of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin films deposited on Pt/ SiO_2 /Si. In: *Journal of Applied Physics* 80 (1996), S. 5891–5894
- [47] SINNAMON, L. J. ; SAAD, M. M. ; BOWMAN, R. M. ; GREGG, J. M.: Exploring grain size as a cause for "dead-layer" effects in thin film capacitors. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), S. 703–705
- [48] CHANG, L. W. ; McMILLEN, M. ; MORRISON, F. D. ; SCOTT, J. F. ; GREGG, J. M.: Size effects on thin film ferroelectrics: Experiments on isolated single crystal sheets. In: *Applied Physics Letters* 93 (2008), S. 132904
- [49] CHANG, L. W. ; ALEXE, M. ; SCOTT, J. F. ; GREGG, J. M.: Settling the "Dead Layer" Debate in Nanoscale Capacitors. In: *Advanced Materials* 21 (2009), S. 4911
- [50] ZHOU, C. ; NEWNS, D. M.: Intrinsic dead layer effect and the performance of ferroelectric thin film capacitors. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), S. 3081–3088
- [51] NATORI, K. ; OTANI, D. ; SANO, N.: Thickness dependence of the effective dielectric constant in a thin film capacitor. In: *Applied Physics Letters* 73 (1998), S. 632–634
- [52] BLACK, C. T. ; WELSER, J. J.: Electric-field penetration into metals: Consequences for high-dielectric-constant capacitors. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 46 (1999), S. 776–780
- [53] VENDIK, O. G. ; ZUBKO, S. P. ; TER-MARTIROSYAN, L. T.: Experimental evidence of the size effect in thin ferroelectric films. In: *Applied Physics Letters* 73 (1998), S. 37–39
- [54] SIRENKO, A. A. ; BERNHARD, C. ; GOLNIK, A. ; CLARK, A. M. ; HAO, J. H. ; SI, W. D. ; XI, X. X.: Soft-mode hardening in SrTiO_3 thin films. In: *Nature* 404 (2000), S. 373–376
- [55] STENGEL, M. ; SPALDIN, N. A.: Origin of the dielectric dead layer in nanoscale capacitors. In: *Nature* 443 (2006), S. 679–682

- [56] LYDDANE, R. H. ; SACHS, R. G. ; TELLER, E.: On the Polar Vibrations of Alkali Halides. In: *Physical Review* 59 (1941), S. 673
- [57] AKIMOV, I. A. ; SIRENKO, A. A. ; CLARK, A. M. ; HAO, J. H. ; XI, X. X.: Electric-field-induced soft-mode hardening in SrTiO₃ films. In: *Physical Review Letters* 84 (2000), S. 4625–4628
- [58] LYDDANE, R. H. ; HERZFELD, K. F.: Lattice Vibrations in Polar Crystals. In: *Physical Review* 54 (1938), S. 846
- [59] VENDIK, O. G. ; ZUBKO, S. P.: Modeling the dielectric response of incipient ferroelectrics. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), S. 4475–4483
- [60] VENDIK, O. G. ; TER-MARTIROSYAN, L. T. ; ZUBKO, S. P.: Microwave losses in incipient ferroelectrics as functions of the temperature and the biasing field. In: *Journal of Applied Physics* 84 (1998), S. 993–998
- [61] SUBBASWAMY, K. R. ; MILLS, D. L.: Theory of Microwave-Absorption in Wide-Band-Gap Insulators - the Role of Thermal Phonon Lifetimes. In: *Physical Review B* 33 (1986), S. 4213–4220
- [62] GUREVICH, V. L. ; TAGANTSEV, A. K.: Intrinsic Dielectric Loss in Crystals. In: *Advances in Physics* 40 (1991), S. 719–767
- [63] STOLEN, R. ; DRANSFEL, K.: Far-Infrared Lattice Absorption in Alkali Halide Crystals. In: *Physical Review* 139 (1965), S. 1295
- [64] VENDIK, O. G.: The damping of the ferroelectric modes in crystals of the SrTiO₃ type. In: *Soviet Physics - Solid State* 17 (1975), S. 1096
- [65] TAGANTSEV, A. K.: Effect of a Weak Electric-Field on the Dielectric Losses in Centrally-Symmetric Ferroelectric Substances of the Displacement Type. In: *Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki* 77 (1979), S. 1893–1904
- [66] SCHLOMANN, E.: Dielectric Losses in Ionic Crystals with Disordered Charge Distributions. In: *Physical Review* 135 (1964), S. A413
- [67] ROBERTSON, John: Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 18 (2000), S. 1785–1791
- [68] MOULSON, A. J. ; HERBERT, J. M.: *Electroceramics*. 2. Auflage. John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, 2003
- [69] SUNDGREN, J. E. ; HENTZELL, H. T. G.: A Review of the Present State of Art in Hard Coatings Grown from the Vapor-Phase. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A - Vacuum Surfaces and Films* 4 (1986), S. 2259–2279
- [70] EMMERICH, R. ; ENDERS, B. ; MARTIN, H. ; STIPPICH, F. ; WOLF, G. K. ; ANDERSEN, P. E. ; KUDELHA, J. ; LUKAC, P. ; HASUYAMA, H. ; SHIMA, Y.: Corrosion protection ability of Al₂O₃ coatings deposited with ion beam assisted deposition. In: *Surface & Coatings Technology* 89 (1997), S. 47–51

- [71] GUIDI, F. ; MORETTI, G. ; CARTA, G. ; NATALI, M. ; ROSSETTO, G. ; PIETRINO, Z. ; SALMASO, G. ; RIGATO, V.: Electrochemical anticorrosion performance evaluation of Al_2O_3 coatings deposited by MOCVD on an industrial brass substrate. In: *Electrochimica Acta* 50 (2005), S. 4609–4614
- [72] LUDEKE, R. ; CUBERES, M. T. ; CARTIER, E.: Local transport and trapping issues in Al_2O_3 gate oxide structures. In: *Applied Physics Letters* 76 (2000), S. 2886–2888
- [73] SUGIYAMA, Y. ; PIDIN, S. ; MORISAKI, Y.: Approaches to using Al_2O_3 and HfO_2 as gate dielectrics for CMOSFETs. In: *Fujitsu Scientific & Technical Journal* 39 (2003), S. 94–105
- [74] NASRALLAH, S. A. B. ; BOUAZRA, A. ; PONCET, A. ; SAID, M.: Gate leakage properties in ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) dielectric of MOS devices. In: *Thin Solid Films* 517 (2008), S. 456–458
- [75] CREMER, R. ; WITTHAUT, M. ; NEUSCHUTZ, D. ; ERKENS, G. ; LEYENDECKER, T. ; FELDHEGE, M.: Comparative characterization of alumina coatings deposited by RF, DC and pulsed reactive magnetron sputtering. In: *Surface & Coatings Technology* 121 (1999), S. 213–218
- [76] MASALSKI, J. ; GLUSZEK, J. ; ZABRZESKI, J. ; NITSCH, K. ; GLUSZEK, P.: Improvement in corrosion resistance of the 3161 stainless steel by means of Al_2O_3 coatings deposited by the sol-gel method. In: *Thin Solid Films* 349 (1999), S. 186–190
- [77] SINGH, M. P. ; SHIVASHANKAR, S. A.: Low-pressure MOCVD of Al_2O_3 films using aluminium acetylacetonate as precursor: nucleation and growth. In: *Surface & Coatings Technology* 161 (2002), S. 135–143
- [78] FERGUSON, J. D. ; WEIMER, A. W. ; GEORGE, S. M.: Atomic layer deposition of ultrathin and conformal Al_2O_3 films on BN particles. In: *Thin Solid Films* 371 (2000), S. 95–104
- [79] FRANK, G. ; KAUER, E. ; KOSTLIN, H.: Transparent Heat-Reflecting Coatings Based on Highly Doped Semiconductors. In: *Thin Solid Films* 77 (1981), S. 107–117
- [80] MAREZIO, M.: Refinement of Crystal Structure of In_2O_3 at 2 Wavelengths. In: *Acta Crystallographica* 20 (1966), S. 723–728
- [81] PREWITT, C. T. ; SHANNON, R. D. ; ROGERS, D. B. ; SLEIGHT, A. W.: The C Rare Earth Oxide - Corundum Transition and Crystal Chemistry of Oxides Having Corundum Structure. In: *Inorganic Chemistry* 8 (1969), S. 1985–1993
- [82] GURLO, Alexander ; BARSAN, Nicolae ; WEIMAR, Udo ; IVANOVSKAYA, Maria ; TAURINO, Antonietta ; SICILIANO, Pietro: Polycrystalline Well-Shaped Blocks of Indium Oxide Obtained by the Sol-Gel Method and Their Gas-Sensing Properties. In: *Chemistry of Materials* 15 (2003), S. 4377–4383
- [83] DE WIT, J. H. W.: Structural aspects and defect chemistry in In_2O_3 . In: *Journal of Solid State Chemistry* 20 (1977), S. 143–148

- [84] TOMITA, T. ; YAMASHITA, K. ; HAYAFUJI, Y. ; ADACHI, H.: The origin of n-type conductivity in undoped In_2O_3 . In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), S. 051911
- [85] HWANG, J. H. ; EDWARDS, D. D. ; KAMMLER, D. R. ; MASON, T. O.: Point defects and electrical properties of Sn-doped In-based transparent conducting oxides. In: *Solid State Ionics* 129 (2000), S. 135–144
- [86] FRANK, G. ; KOSTLIN, H.: Electrical-Properties and Defect Model of Tin-Doped Indium Oxide Layers. In: *Applied Physics A - Materials Science & Processing* 27 (1982), S. 197–206
- [87] CALLISTER, W. D. J. (Hrsg.): *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 7. Auflage. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2007
- [88] SKRIVER, H. L. ; ROSENGAARD, N. M.: Surface-Energy and Work Function of Elemental Metals. In: *Physical Review B* 46 (1992), S. 7157–7168
- [89] SCHAFRANEK, R. ; KLEIN, A.: In situ photoemission study of the contact formation of $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ with Cu and Au. In: *Solid State Ionics* 177 (2006), S. 1659–1664
- [90] SCHAFRANEK, R. ; PAYAN, S. ; MAGLIONE, M. ; KLEIN, A.: Barrier height at $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3/\text{Pt}$ interfaces studied by photoemission. In: *Physical Review B* 77 (2008), S. 195310
- [91] DUBE, D. C. ; BABOROWSKI, J. ; MURALT, P. ; SETTER, N.: The effect of bottom electrode on the performance of thin film based capacitors in the gigahertz region. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), S. 3546–3548
- [92] LAM, P. G. ; FENG, Z. P. ; HARIDASAN, V. ; KINGON, A. I. ; STEER, M. B. ; MARIA, J. P.: The Impact of Metallization Thickness and Geometry for X-Band Tunable Microwave Filters. In: *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control* 56 (2009), S. 906–911
- [93] HREN, Philip D. ; ROU, S. H. ; AL-SHAREEF, H. N. ; AMEEN, M. S. ; AUCIELLO, O. ; KINGON, A. I.: Bottom electrodes for integrated $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ films. In: *Integrated Ferroelectrics* 2 (1992), S. 311–325
- [94] AL-SHAREEF, H. N. ; GIFFORD, K. D. ; ROU, S. H. ; HREN, P. D. ; AUCIELLO, O. ; KINGON, A. I.: Electrodes for ferroelectric thin films. In: *Integrated Ferroelectrics* 3 (1993), S. 321 – 332
- [95] MARIA, J. P. ; BOYETTE, B. A. ; KINGON, A. I. ; RAGAGLIA, C. ; STAUF, G.: Low loss tungsten-based electrode technology for microwave frequency BST varactors. In: *Journal of Electroceramics* 14 (2005), S. 75–81
- [96] RIEKKINEN, T. ; MOLARIUS, J. ; YLILAMMI, M.: Electrode metallization for high permittivity oxide RF thin film capacitors. In: *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007), S. 2983–2987
- [97] SCHOTTKY, W.: Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter. In: *Zeitschrift für Physik* 113 (1939), S. 367

- [98] MEAD, C. A. ; SPITZER, W. G.: Fermi Level Position at Metal-Semiconductor Interfaces. In: *Physical Review A - General Physics* 134 (1964), S. A713
- [99] COWLEY, A. M. ; SZE, S. M.: Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems. In: *Journal of Applied Physics* 36 (1965), S. 3212
- [100] RHODERICK, E. H. ; WILLIAMS, R. H.: *Metal-semiconductor contacts*. Clarendon Press, Oxford, 1988
- [101] KURTIN, S. ; MCGILL, T. C. ; MEAD, C. A.: Fundamental Transition in Electronic Nature of Solids. In: *Physical Review Letters* 22 (1969), S. 1433
- [102] SZE, S. M. ; NG, Kwok K.: *Physics of semiconductor devices*. 3. Auflage. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2006
- [103] LAMPERT, M. A. (Hrsg.) ; MARK, P. (Hrsg.): *Current injection in solids*. Academic Press, New York, 1970
- [104] NESPUREK, S. ; ZMESKAL, O. ; SWORAKOWSKI, J.: Space-charge-limited currents in organic films: Some open problems. In: *Thin Solid Films* 516 (2008), S. 8949–8962
- [105] MUI, D. ; STRITE, S. ; MORKOC, H.: On the Barrier Lowering and Ideality Factor of Ideal Al/GaAs Schottky Diodes. In: *Solid-State Electronics* 34 (1991), S. 1077–1081
- [106] MONCH, W.: Barrier heights of real Schottky contacts explained by metal-induced gap states and lateral inhomogeneities. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 17 (1999), S. 1867–1876
- [107] TUFTE, O. N. ; CHAPMAN, P. W.: Electron Mobility in Semiconducting Strontium Titanate. In: *Physical Review* 155 (1967), S. 796–802
- [108] GERSON, R. ; JAFFE, H.: Electrical Conductivity in Lead Titanate Zirconate Ceramics. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 24 (1963), S. 979
- [109] WU, L. ; WU, T. S. ; WEI, C. C. ; LIU, H. C.: The DC Resistivity of Modified PZT Ceramics. In: *Journal of Physics C - Solid State Physics* 16 (1983), S. 2823–2832
- [110] SIMMONS, J. G.: Richardson-Schottky Effect in Solids. In: *Physical Review Letters* 15 (1965), S. 967
- [111] ZAFAR, S. ; JONES, R. E. ; JIANG, B. ; WHITE, B. ; KAUSHIK, V. ; GILLESPIE, S.: The electronic conduction mechanism in barium strontium titanate thin films. In: *Applied Physics Letters* 73 (1998), S. 3533–3535
- [112] SCHRÖDINGER, E.: An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. In: *Physical Review* 28 (1926), S. 1049
- [113] LENZLING, M. ; SNOW, E. H.: Fowler-Nordheim Tunneling into Thermally Grown SiO₂. In: *Journal of Applied Physics* 40 (1969), S. 278

- [114] LO, S. H. ; BUCHANAN, D. A. ; TAUR, Y. ; WANG, W.: Quantum-mechanical modeling of electron tunneling current from the inversion layer of ultra-thin-oxide nMOSFET's. In: *Electron Device Letters, IEEE* 18 (1997), S. 209–211
- [115] SHIH, W. K. ; WANG, E. X. ; JALLEPALLI, S. ; LEON, F. ; MAZIAR, C. M. ; TASCHJR, A. F.: Modeling gate leakage current in nMOS structures due to tunneling through an ultra-thin oxide. In: *Solid-State Electronics* 42 (1998), S. 997–1006
- [116] SCHUEGRAF, K. F. ; HU, C. M.: Hole Injection SiO₂ Breakdown Model for Very-Low Voltage Lifetime Extrapolation. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 41 (1994), S. 761–767
- [117] ZUBKO, P. ; JUNG, D. J. ; SCOTT, J. F.: Electrical characterization of PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃ capacitors. In: *Journal of Applied Physics* 100 (2006), S. 114113
- [118] ROSE, A.: Space-Charge-Limited Currents in Solids. In: *Physical Review* 97 (1955), S. 1538
- [119] LAMPERT, M. A.: Simplified Theory of Space-Charge-Limited Currents in an Insulator with Traps. In: *Physical Review* 103 (1956), S. 1648–1656
- [120] NESPUREK, S. ; SMEJTEK, P.: Space-Charge Limited Currents in Insulators with Gaussian Distribution of Traps. In: *Czechoslovak Journal of Physics Section B* 22 (1972), S. 160–175
- [121] OHRING, M.: *Materials Science of Thin Films: Deposition & Structure*. 2. Auflage. Academic Press, San Diego, 2002
- [122] ELLMER, K.: Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties. In: *Journal of Physics D - Applied Physics* 33 (2000), S. R17–R32
- [123] SREE HARSHA, K. S.: *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*. Elsevier Ltd., Oxford, 2006
- [124] SCHADE, K. ; SUCHANECK, G. ; TILLER, H. J.: *Plasma Technik: Anwendung in der Elektronik*. Verlag Technik, Berlin, 1990
- [125] BANIECKI, J. D. ; SHIOGA, T. ; KURIHARA, K.: Microstructural and electrical properties of (Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z} thin films prepared by RF magnetron sputtering. In: *Integrated Ferroelectrics* 46 (2002), S. 221–232
- [126] OH, U. C. ; KANG, T. S. ; PARK, K. H. ; JE, J. H.: Effects of plasma power on the epitaxial growth of (Ba_{0.48}Sr_{0.52})TiO₃ thin film. In: *Journal of Applied Physics* 86 (1999), S. 163–167
- [127] SCHAFRANEK, R. ; GIERE, A. ; BALOGH, A. G. ; ENZA, T. ; ZHENG, Y. ; SCHEELE, P. ; JAKOBY, R. ; KLEIN, A.: Influence of sputter deposition parameters on the properties of tunable barium strontium titanate thin films for microwave applications. In: *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2007), S. 1433–1442

- [128] HORIKAWA, T. ; MIKAMI, N. ; MAKITA, T. ; TANIMURA, J. ; KATAOKA, M. ; SATO, K. ; NUNOSHITA, M.: Dielectric-Properties of (Ba, Sr)TiO₃ Thin-Films Deposited by Rf-Sputtering. In: *Japanese Journal of Applied Physics Part 1 - Regular Papers Short Notes & Review Papers* 32 (1993), S. 4126–4130
- [129] BAUMERT, B. A. ; CHANG, L. H. ; MATSUDA, A. T. ; TSAI, T. L. ; TRACY, C. J. ; GREGORY, R. B. ; FEJES, P. L. ; CAVE, N. G. ; TAYLOR, D. J. ; OTSUKI, T. ; FUJII, E. ; HAYASHI, S. ; SUU, K.: Characterization of sputtered barium strontium titanate and strontium titanate thin films. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), S. 2558–2566
- [130] WANG, X. ; HELMERSSON, U. ; MADSEN, L. D. ; IVANOV, I. P. ; MUNGER, P. ; RUDNER, S. ; HJORVARSSON, B. ; SUNDGREN, J. E.: Composition, structure, and dielectric tunability of epitaxial SrTiO₃ thin films grown by radio frequency magnetron sputtering. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A - Vacuum Surfaces and Films* 17 (1999), S. 564–570
- [131] IM, J. ; AUCIELLO, O. ; BAUMANN, P. K. ; STREIFFER, S. K. ; KAUFMAN, D. Y. ; KRAUSS, A. R.: Composition-control of magnetron-sputter-deposited (Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z} thin films for voltage tunable devices. In: *Applied Physics Letters* 76 (2000), S. 625–627
- [132] PERVEZ, N. K. ; HANSEN, P. J. ; YORK, R. A.: High tunability barium strontium titanate thin films for rf circuit applications. In: *Applied Physics Letters* 85 (2004), S. 4451–4453
- [133] SÄUBERLICH, F.: *Oberflächen und Grenzflächen polykristalliner kathodenzerstäubter Zinkoxid-Dünnschichten*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2006
- [134] SCHAFRANEK, R.: *Kathodenzerstäubte (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten für steuerbare Mikrowellenkomponenten Material-, Bauteil- und Grenzflächeneigenschaften*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2009
- [135] KÖRBER, C.: *Herstellung und Charakterisierung polykristalliner kathodenzerstäubter Zinnoxid-Dünnschichten*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2010
- [136] MAISSEL, L. I. (Hrsg.) ; GLANG, R. (Hrsg.): *Handbook of Thin Film Technology*. McGraw-Hill Book Company, 1970
- [137] SCHULMEYER, T.: *Mechanismen der Grenzflächenbildung des Cu(In,Ga)Se₂-Systems*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2005
- [138] GASSENBAUER, Y.: *Untersuchung der elektronischen und chemischen Oberflächeneigenschaften von Zinn-dotiertem Indiumoxid im Hinblick auf die Funktion in organischen Leuchtdioden*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2007
- [139] KLEIN, A. ; MAYER, T. ; THIESSEN, A. ; JÄGERMANN, W.: Photoelectron Spectroscopy in Materials Science and Physical Chemistry. In: *BUNSEN-MAGAZIN* (2008), S. 124

- [140] ERTL, G. ; KÜPPERS, J.: *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. Verlag Chemie, Weinheim, 1985
- [141] CARDONA, M.: *Photoemission in Solids Vol. I & II*. Springer, Berlin, 1978, 1979
- [142] HÜFNER, S.: *Photoelectron spectroscopic*. Springer, Berlin, 1995
- [143] BRIGGS, D. ; SEAH, M. P.: *Practical surface analysis by Auger and X-Ray photoelectron spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1983
- [144] ABE, K. ; KOMATSU, S.: Epitaxial-Growth of SrTiO₃ Films on Pt Electrodes and Their Electrical Properties. In: *Japanese Journal of Applied Physics Part 1 – Regular Papers Short Notes & Review Papers* 31 (1992), S. 2985–2988
- [145] HWANG, C. S. ; LEE, B. T. ; KANG, C. S. ; KIM, J. W. ; LEE, K. H. ; CHO, H. J. ; HORII, H. ; KIM, W. D. ; LEE, S. I. ; ROH, Y. B. ; LEE, M. Y.: A comparative study on the electrical conduction mechanisms of (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ thin films on Pt and IrO₂ electrodes. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), S. 3703–3713
- [146] LIEDTKE, R. ; GROSSMANN, M. ; WASER, R.: Capacitance and admittance spectroscopy analysis of hydrogen-degraded Pt/(Ba, Sr)TiO₃/Pt thin-film capacitors. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), S. 2045–2047
- [147] AHN, K. H. ; BAIK, S. ; KIM, S. S.: Significant suppression of leakage current in (Ba,Sr)TiO₃ thin films by Ni or Mn doping. In: *Journal of Applied Physics* 92 (2002), S. 2651–2654
- [148] EINSTEIN, A.: Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. In: *Annalen der Physik* 17 (1905), S. 132–148
- [149] MOULDER, J. F. ; STICKLE, W. F. ; SOBOL, P. E. ; BOMBEN, K. D.: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, 1995
- [150] RHODIN, T. N. ; GADZUK, J. W. ; RHODIN, T. N. (Hrsg.) ; ERTL, G. (Hrsg.): *The Nature of the Surface Chemical Bond*. North-Holland, Amsterdam, 1979
- [151] SEAH, M. P. ; DENCH, W. A.: Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A standard data base for inelastic mean free paths in solids. In: *Surface and Interface Analysis* 1 (1979), S. 2–11
- [152] TANUMA, S. ; POWELL, C. J. ; PENN, D. R.: Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths .3. Data for 15 Inorganic Compounds over the 50-2000 eV Range. In: *Surface and Interface Analysis* 17 (1991), S. 927–939
- [153] TANUMA, S. ; POWELL, C. J. ; PENN, D. R.: Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths .2. Data for 27 Elements over the 50-2000 eV Range. In: *Surface and Interface Analysis* 17 (1991), S. 911–926

- [154] KRAUT, E. A. ; GRANT, R. W. ; WALDROP, J. R. ; KOWALCZYK, S. P.: Semiconductor Core-Level to Valence-Band Maximum Binding-Energy Differences - Precise Determination by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. In: *Physical Review B* 28 (1983), S. 1965–1977
- [155] KÖRBER, C. ; HARVEY, S. P. ; MASON, T. O. ; KLEIN, A.: Barrier heights at the SnO₂/Pt interface: In situ photoemission and electrical properties. In: *Surface Science* 602 (2008), S. 3246–3252
- [156] CHEN, F. ; SCHAFRANEK, R. ; WU, W. B. ; KLEIN, A.: Formation and modification of Schottky barriers at the PZT/Pt interface. In: *Journal of Physics D - Applied Physics* 42 (2009), S. 215302
- [157] SÄUBERLICH, F. ; FRITSCH, J. ; HUNGER, R. ; KLEIN, A.: Properties of sputtered ZnO films and its interfaces with CdS. In: *Thin Solid Films* 431 (2003), S. 378–381
- [158] SCHULMEYER, T. ; KNIESE, R. ; HUNGER, R. ; JAEGERMANN, W. ; POWALLA, M. ; KLEIN, A.: Influence of Cu(In,Ga)Se₂ band gap on the valence band offset with CdS. In: *Thin Solid Films* 451–452 (2004), S. 420–423
- [159] RUGGEBERG, F. ; KLEIN, A.: The In₂O₃/CdTe interface: A possible contact for thin film solar cells? In: *Applied Physics A - Materials Science & Processing* 82 (2006), S. 281–285
- [160] GASSENBAUER, Y. ; WACHAU, A. ; KLEIN, A.: Chemical and electronic properties of the ITO/Al₂O₃ interface. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009), S. 3049–3054
- [161] KOWALCZYK, S. P. ; MCFEELY, F. R. ; LEY, L. ; GRITSYNA, V. T. ; SHIRLEY, D. A.: Electronic-Structure of SrTiO₃ and Some Simple Related Oxides (MgO, Al₂O₃, SrO, TiO₂). In: *Solid State Communications* 23 (1977), S. 161–169
- [162] TOUGAARD, S.: Background Removal in X-Ray Photoelectron Spectroscopy - Relative Importance of Intrinsic and Extrinsic Processes. In: *Physical Review B* 34 (1986), S. 6779–6783
- [163] BANIECKI, J. D. ; SHIOGA, T. ; KURIHARA, K. ; KAMEHARA, N.: A study of current transport in (Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z} thin-film capacitors containing a voltage-dependent interface state charge distribution. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), S. 114101
- [164] TAGANTSEV, A. K. ; KHOLKIN, A. L. ; COLLA, E. L. ; BROOKS, K. G. ; SETTER, N.: Effect of ferroelectric polarization on current response of PZT thin films. In: *Integrated Ferroelectrics* 10 (1995), S. 189–204
- [165] ZAFAR, S. ; HRADSKY, B. ; GENTILE, D. ; CHU, P. ; JONES, R. E. ; GILLESPIE, S.: Resistance degradation in barium strontium titanate thin films. In: *Journal of Applied Physics* 86 (1999), S. 3890–3894
- [166] ZAFAR, S. ; JONES, R. E. ; JIANG, B. ; WHITE, B. ; CHU, P. ; TAYLOR, D. ; GILLESPIE, S.: Oxygen vacancy mobility determined from current measurements in thin Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ films. In: *Applied Physics Letters* 73 (1998), S. 175–177

- [167] *Model 6485 Picoammeter and Model 6487 Picoammeter/Voltage Source: User's Manual.* www.keithley.com,
- [168] WASER, R. (Hrsg.) ; BÖTTGER, U. (Hrsg.) ; TIEDKE, S. (Hrsg.): *Polar Oxides*. 1. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, 2004
- [169] *Basics of measuring the dielectric properties of materials.* www.agilent.com,
- [170] *Impedance measurement handbook.* www.agilent.com,
- [171] *Network analyser basics.* www.agilent.com,
- [172] GIÈRE, A.: *Material- und Bauteiloptimierung steuerbarer Mikrowellenkomponenten mit nichtlinearen Ferroelektrika*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2009
- [173] GASSENBAUER, Y. ; SCHAFRANEK, R. ; KLEIN, A. ; ZAFEIRATOS, S. ; HAVECKER, M. ; KNOP-GERICKE, A. ; SCHLOGL, R.: Surface states, surface potentials, and segregation at surfaces of tin-doped In_2O_3 . In: *Physical Review B* 73 (2006), S. 245312
- [174] ARVEUX, E. ; CHEN, F.: *persönliche Mitteilungen*
- [175] GÖPEL, W. ; ROCKER, G. ; FEIERABEND, R.: Intrinsic Defects of $\text{TiO}_2(110)$: Interaction with Chemisorbed O_2 , H_2 , CO , and CO_2 . In: *Physical Review B* 28 (1983), S. 3427–3438
- [176] SONG, W. J. ; YOSHITAKE, M.: Effects of surface cleaning on oxidation of $\text{NiAl}(110)$. In: *Applied Surface Science* 241 (2005), S. 164–168
- [177] IWANOWSKI, R. J. ; HEINONEN, M. H. ; JANIK, E.: Sputter cleaning and annealing of zinc-blende MnTe surface - XPS study. In: *Applied Surface Science* 249 (2005), S. 222–230
- [178] JAIME-VASQUEZ, M. ; MARTINKA, M. ; STOLTZ, A. J. ; JACOBS, R. N. ; BENSON, J. D. ; ALMEIDA, L. A. ; MARKUNAS, J. K.: Plasma-cleaned $\text{InSb}(112)\text{B}$ for large-area epitaxy of HgCdTe sensors. In: *Journal of Electronic Materials* 37 (2008), S. 1247–1254
- [179] RIDDER, M. de ; WELZENIS, R. G. ; BRONGERSMA, H. H.: Surface cleaning and characterization of yttria-stabilized zirconia. In: *Surface and Interface Analysis* 33 (2002), S. 309–317
- [180] NIEHUS, H. ; HEILAND, W. ; TAGLAUER, E.: Low-energy ion scattering at surfaces. In: *Surface Science Reports* 17 (1993), S. 213–303
- [181] CHIBA, Y. ; ABE, Y. ; KAWAMURA, M. ; SASAKI, K.: Formation process of Al_2O_3 thin film by reactive sputtering. In: *Vacuum* 83 (2008), S. 483–485
- [182] JUNG, W. W. ; CHOI, S. K. ; KWEON, S. Y. ; YEOM, S. J.: Platinum(100) hillock growth in a Pt/Ti electrode stack for ferroelectric random access memory. In: *Applied Physics Letters* 83 (2003), S. 2160–2162

- [183] SCHEELE, P.: *Steuerbare passive Mikrowellenkomponenten auf Basis hochpermittiver ferroelektrischer Schichten*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2007
- [184] VOROBIEV, A. ; BERGE, J. ; GEVORGIAN, S.: Thin film $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$ voltage tunable capacitors on fused silica substrates for applications in microwave microelectronics. In: *Thin Solid Films* 515 (2007), S. 6606–6610
- [185] GASSMANN, J.: *Charakterisierung dünner Schichten aus $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ auf unterschiedlichen Substraten*, Technische Universität Darmstadt, Diplomarbeit, 2009
- [186] CARDONA, M.: Optical properties and band structure of SrTiO_3 and BaTiO_3 . In: *Physical Review* 140 (1965), S. A651–655
- [187] KAWADA, T. ; WATANABE, T. ; KAIMAI, A. ; KAWAMURA, K. ; NIGARA, Y. ; MIZUSAKI, J.: High temperature transport properties in SrTiO_3 under an oxygen potential gradient. In: *Solid State Ionics* 108 (1998), S. 391–402
- [188] EGDELL, R. G. ; REBANE, J. ; WALKER, T. J. ; LAW, D. S. L.: Competition between initial- and final-state effects in valence- and core-level x-ray photoemission of Sb-doped SnO_2 . In: *Physical Review B* 59 (1999), S. 1792–1799
- [189] WALSH, A. ; DA SILVA, J. L. F. ; WEI, S. H. ; KORBER, C. ; KLEIN, A. ; PIPER, L. F. J. ; DEMASI, A. ; SMITH, K. E. ; PANACCIONE, G. ; TORELLI, P. ; PAYNE, D. J. ; BOURLANGE, A. ; EGDELL, R. G.: Nature of the band gap of In_2O_3 revealed by first-principles calculations and x-ray spectroscopy. In: *Physical Review Letters* 100 (2008), S. 167402
- [190] KÖRBER, C. ; KRISHNAKUMAR, V. ; KLEIN, A. ; PANACCIONE, G. ; TORELLI, P. ; WALSH, A. ; DA SILVA, J. L. F. ; WEI, S. H. ; EGDELL, R. G. ; PAYNE, D. J.: Electronic structure of In_2O_3 and Sn-doped In_2O_3 by hard x-ray photoemission spectroscopy. In: *Physical Review B* 81 (2010), S. 165207
- [191] HARVEY, S. P. ; MASON, T. O. ; GASSENBAUER, Y. ; SCHAFRANEK, R. ; KLEIN, A.: Surface versus bulk electronic/defect structures of transparent conducting oxides: I. Indium oxide and ITO. In: *Journal of Physics D - Applied Physics* 39 (2006), S. 3959–3968
- [192] LI, S. ; GHINEA, C. ; BAYER, T. ; MOTZKO, M. ; SCHAFRANEK, R. ; KLEIN, A.: Electrical properties of $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ thin films with Pt and ITO electrodes: dielectric and rectifying behaviour. In: *Journal of Physics - Condensed Matter* (im Druck)
- [193] WATANABE, K. ; HARTMANN, A. J. ; LAMB, R. N. ; SCOTT, J. F.: Electronic characteristics of the $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ -Pt junction. In: *Journal of Applied Physics* 84 (1998), S. 2170–2175
- [194] SCOTT, J. F. ; MELNICK, B. M. ; CUCHIARO, J. D. ; ZULEEG, R. ; ARAUJO, C. A. ; McMILLAN, L. D. ; SCOTT, M. C.: Negative differential resistivity in ferroelectric thin-film current-voltage relationships. In: *Integrated Ferroelectrics* 4 (1994), S. 85–92

- [195] DAWBER, M. ; RABE, K. M. ; SCOTT, J. F.: Physics of thin-film ferroelectric oxides. In: *Reviews of Modern Physics* 77 (2005), S. 1083–1130
- [196] CHEN, H. D. ; UDAYAKUMAR, K. R. ; GASKEY, C. J. ; CROSS, L. E.: Dielectric breakdown strength in sol-gel derived PZT thick films. In: *Integrated Ferroelectrics* 15 (1997), S. 89–98
- [197] WASER, R.: Dielectric analysis of integrated ceramic thin film capacitors. In: *Integrated Ferroelectrics* 15 (1997), S. 39–51
- [198] MURPHY, E. L. ; GOOD, R. H.: Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region. In: *Physical Review* 102 (1956), S. 1464–1473
- [199] DIETZ, G. W. ; WASER, R.: Charge injection in SrTiO_3 thin films. In: *Thin Solid Films* 299 (1997), S. 53–58
- [200] DAWBER, M. ; SCOTT, J. F. ; HARTMANN, A. J.: Effect of donor and acceptor dopants on Schottky barrier heights and vacancy concentrations in barium strontium titanate. In: *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001), S. 1633–1636
- [201] BRANGER, V. ; PELOSIN, V. ; BADAWI, K. F. ; GOUDEAU, P.: Study of the mechanical and microstructural state of platinum thin films. In: *Thin Solid Films* 275 (1996), S. 22–24
- [202] KAWAE, T. ; FUKUDA, Y. ; MORITO, K. ; MUNETOMO, K. ; MORIMOTO, A.: Hysteresis Behavior of Capacitance-Voltage Curve in $(\text{B}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ Thick Films Caused by Strained Heterostructure. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 48 (2009), S. 09KA12
- [203] KIRBY, R. K.: Platinum - a Thermal-Expansion Reference Material. In: *International Journal of Thermophysics* 12 (1991), S. 679–685
- [204] BAN, Z. G. ; ALPAY, S. P.: Phase diagrams and dielectric response of epitaxial barium strontium titanate films: A theoretical analysis. In: *Journal of Applied Physics* 91 (2002), S. 9288–9296
- [205] CHU, M. W. ; SZAFRANIAK, I. ; SCHOLZ, R. ; HARNAGEA, C. ; HESSE, D. ; ALEXE, M. ; GOSELE, U.: Impact of misfit dislocations on the polarization instability of epitaxial nanostructured ferroelectric perovskites. In: *Nature Materials* 3 (2004), S. 87–90
- [206] HE, J. Q. ; VASCO, E. ; JIA, C. L. ; WANG, R. H.: Direct observation of a fully strained dead layer at $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3/\text{SrRuO}_3$ interface. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), S. 062901
- [207] JIN, H. Z. ; ZHU, J. ; EHRHART, P. ; FITSILIS, F. ; JIA, C. L. ; REGNER, S. ; URBAN, K. ; WASER, R.: An interfacial defect layer observed at $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3/\text{Pt}$ interface. In: *Thin Solid Films* 429 (2003), S. 282–285
- [208] LIAO, J. X. ; YANG, C. R. ; ZHANG, J. H. ; FU, C. L. ; CHEN, H. W. ; LENG, W. J.: The interfacial structures of $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ films deposited by radio frequency magnetron sputtering. In: *Applied Surface Science* 252 (2006), S. 7407–7414

- [209] CHEN, H. W. ; YANG, C. R. ; FU, C. L. ; ZHANG, J. H. ; LIAO, J. X. ; HU, L. Y.: Effects of interface on the dielectric properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin film capacitors. In: *Applied Surface Science* 254 (2008), S. 3175–3179
- [210] HWANG, C. S. ; LEE, B. T. ; KANG, C. S. ; LEE, K. H. ; CHO, H. J. ; HIDEKI, H. ; KIM, W. D. ; LEE, S. I. ; LEE, M. Y.: Depletion layer thickness and Schottky type carrier injection at the interface between Pt electrodes and (Ba,Sr) TiO_3 thin films. In: *Journal of Applied Physics* 85 (1999), S. 287–295
- [211] DIETZ, G. W. ; SCHUMACHER, M. ; WASER, R. ; STREIFFER, S. K. ; BASCERI, C. ; KINGON, A. I.: Leakage currents in $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ thin films for ultrahigh-density dynamic random access memories. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), S. 2359–2364
- [212] BANIECKI, J. D. ; LAIBOWITZ, R. B. ; SHAW, T. M. ; PARKS, C. ; LIAN, J. ; XU, H. ; MA, Q. Y.: Hydrogen induced tunnel emission in $\text{Pt}/(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Ti}_{1+y}\text{O}_{3+z}/\text{Pt}$ thin film capacitors. In: *Journal of Applied Physics* 89 (2001), S. 2873–2885
- [213] BANIECKI, J. D. ; LAIBOWITZ, R. B. ; SHAW, T. M. ; SAENGER, K. L. ; DUNCOMBE, P. R. ; CABRAL, C. ; KOTECKI, D. E. ; SHEN, H. ; LIAN, J. ; MA, Q. Y.: Effects of annealing conditions on charge loss mechanisms in MOCVD $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ thin film capacitors. In: *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999), S. 1457–1461
- [214] SHIN, J. C. ; PARK, J. ; HWANG, C. S. ; KIM, H. J.: Dielectric and electrical properties of sputter grown (Ba,Sr) TiO_3 thin films. In: *Journal of Applied Physics* 86 (1999), S. 506–513
- [215] BANIECKI, J. D. ; SHIOGA, T. ; KURIHARA, K. ; KAMEHARA, N.: Investigation of the importance of interface and bulk limited transport mechanisms on the leakage current of high dielectric constant thin film capacitors. In: *Journal of Applied Physics* 94 (2003), S. 6741–6748
- [216] VOIGT, M. ; SOKOLOWSKI, M.: Electrical properties of thin rf sputtered aluminum oxide films. In: *Materials Science and Engineering B - Solid State Materials for Advanced Technology* 109 (2004), S. 99–103
- [217] ROBERTSON, J.: High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors. In: *Reports on Progress in Physics* 69 (2006), S. 327–396
- [218] FREDERIKSE, H. P. R. ; HOSLER, W. R.: Hall Mobility in SrTiO_3 . In: *Physical Review* 161 (1967), S. 822–827
- [219] SILINSH, E. A. ; CAPEK, V.: *Organic Molecular Crystals: Interaction, Localization, and Transport Phenomena*. American Institute of Physics, 1994
- [220] TEHRANI, S. ; KIM, J. S. ; HENCH, L. L. ; VANVLIET, C. M. ; BOSMAN, G.: Observation of Single-Carrier Space-Charge-Limited Flow in Nitrogen-Doped Alpha-Silicon Carbide .1. IV Characteristics and Impedance. In: *Journal of Applied Physics* 58 (1985), S. 1562–1570

- [221] GUHA, S. ; ARIF, M. ; GANGOPADHYAY, S. ; SCHERF, U.: Space-charge-limited conduction in ethyl-hexyl substituted polyfluorene. In: *Journal of Materials Science - Materials in Electronics* 20 (2009), S. 351–354
- [222] MORRISON, F. D. ; ZUBKO, P. ; JUNG, D. J. ; SCOTT, J. F. ; BAXTER, P. ; SAAD, M. M. ; BOWMAN, R. M. ; GREGG, J. M.: High-field conduction in barium titanate. In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), S. 152903
- [223] ELISSALDE, C. ; RAVEZ, J.: Ferroelectric ceramics: defects and dielectric relaxations. In: *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001), S. 1957–1967
- [224] BUCHANAN, R. C. (Hrsg.): *Ceramic Materials for Electronics*. 3. Auflage. CRC Press, Boca Raton, 2004
- [225] TERANISHI, T. ; HOSHINA, T. ; TSURUMI, T.: Wide range dielectric spectroscopy on perovskite dielectrics. In: *Materials Science and Engineering B - Advanced Functional Solid-State Materials* 161 (2009), S. 55–60
- [226] LAGUTA, V. V. ; SLIPENYUK, A. M. ; BYKOV, I. P. ; GLINCHUK, M. D. ; MAGLIONE, M. ; MICHAU, D. ; ROSA, J. ; JASTRABIK, L.: Electron spin resonance investigation of oxygen-vacancy-related defects in BaTiO₃ thin films. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), S. 022903
- [227] NEUMANN, H. ; ARLT, G.: Dipole Orientation in Cr-modified BaTiO₃ Ceramics. In: *Ferroelectrics* 76 (1987), S. 303
- [228] MAGLIONE, M. ; BOHMER, R. ; LOIDL, A. ; HOCHLI, U. T.: Polar Relaxation Mode in Pure and Iron-Doped Barium-Titanate. In: *Physical Review B* 40 (1989), S. 11441–11444
- [229] KAZAOUI, S. ; RAVEZ, J. ; ELISSALDE, C. ; MAGLIONE, M.: High-Frequency Dielectric-Relaxation in BaTiO₃ Derived Materials. In: *Ferroelectrics* 135 (1992), S. 85–99
- [230] LI, S. P. ; SHEEN, J. ; JANG, S. J. ; BHALLA, A. S. ; CROSS, L. E.: Quasi Lumped-Parameter Method for Microwave Measurements of Dielectric-Dispersion in Ferroelectric Ceramics. In: *Ferroelectrics Letters Section* 16 (1993), S. 21–32
- [231] BÖTTGER, U. ; ARLT, G.: Dielectric Microwave Dispersion in PZT Ceramics. In: *Ferroelectrics* 127 (1992), S. 95–100
- [232] ZAFAR, S. ; JONES, R. E. ; CHU, P. ; WHITE, B. ; JIANG, B. ; TAYLOR, D. ; ZURCHER, P. ; GILLEPSIE, S.: Investigation of bulk and interfacial properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin film capacitors. In: *Applied Physics Letters* 72 (1998), S. 2820–2822
- [233] MATTIS, D. C. ; BARDEEN, J.: Theory of the Anomalous Skin Effect in Normal and Superconducting Metals. In: *Physical Review* 111 (1958), S. 412–417
- [234] ZHENG, Y: *unveröffentlichte Ergebnisse*

- [235] GIERE, A. ; SCHAFRANEK, R. ; ZHENG, Y. ; MAUNE, H. ; SAZEGAR, M. ; JAKOBY, R. ; KLEIN, A.: Characterization of acoustic effects in ferroelectric thin-films for microwave components. In: *Frequenz* 62 (2008), S. 52–56
- [236] GEVORGIAN, S. ; VOROBIEV, A. ; LEWIN, T.: dc field and temperature dependent acoustic resonances in parallel-plate capacitors based on SrTiO₃ and Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO₃ films: Experiment and modeling. In: *Journal of Applied Physics* 99 (2006), S. 124112
- [237] SCHEELE, P. ; GIERE, A. ; ZHENG, Y. L. ; GOELDEN, F. ; JAKOBY, R.: Modeling and applications of ferroelectric-thick film devices with resistive electrodes for linearity improvement and tuning-voltage reduction. In: *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 55 (2007), S. 383–390
- [238] PARK, K. C. ; CHO, J. H.: Electric field dependence of ferroelectric phase transition in epitaxial SrTiO₃ films on SrRuO₃ and La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), S. 435–437
- [239] HYUN, S. ; CHAR, K.: Effects of strain on the dielectric properties of tunable dielectric SrTiO₃ thin films. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), S. 254–256
- [240] KIM, W. J. ; WU, H. D. ; CHANG, W. ; QADRI, S. B. ; POND, J. M. ; KIRCHOEFER, S. W. ; CHRISEY, D. B. ; HORWITZ, J. S.: Microwave dielectric properties of strained (Ba_{0.4}Sr_{0.6})TiO₃ thin films. In: *Journal of Applied Physics* 88 (2000), S. 5448–5451
- [241] HORWITZ, J. S. ; CHANG, W. T. ; KIM, W. ; QADRI, S. B. ; POND, J. M. ; KIRCHOEFER, S. W. ; CHRISEY, D. B.: The effect of stress on the microwave dielectric properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films. In: *Journal of Electroceramics* 4 (2000), S. 357–363
- [242] LI, H. ; ROYTBURD, A. L. ; ALPAY, S. P. ; TRAN, T. D. ; SALAMANCA-RIBA, L. ; RAMESH, R.: Dependence of dielectric properties on internal stresses in epitaxial barium strontium titanate thin films. In: *Applied Physics Letters* 78 (2001), S. 2354–2356
- [243] HAENI, J. H. ; IRVIN, P. ; CHANG, W. ; UECKER, R. ; REICHE, P. ; LI, Y. L. ; CHOUDHURY, S. ; TIAN, W. ; HAWLEY, M. E. ; CRAIGO, B. ; TAGANTSEV, A. K. ; PAN, X. Q. ; STREIFFER, S. K. ; CHEN, L. Q. ; KIRCHOEFER, S. W. ; LEVY, J. ; SCHLOM, D. G.: Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃. In: *Nature* 430 (2004), S. 758–761
- [244] PARK, W. Y. ; AHN, K. H. ; HWANG, C. S.: Effects of in-plane compressive stress on electrical properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin film capacitors prepared by on- and off-axis rf magnetron sputtering. In: *Applied Physics Letters* 83 (2003), S. 4387–4389
- [245] ALLDREDGE, L. M. B. ; WOICIK, J. C. ; CHANG, W. ; KIRCHOEFER, S. W. ; POND, J. M.: Spectroscopic determination of phase in tetragonally strained Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ films at room temperature. In: *Applied Physics Letters* 91 (2007), S. 052909

- [246] ZHAO, T. ; CHEN, F. ; LU, H. B. ; YANG, G. Z. ; CHEN, Z. H.: Thickness and oxygen pressure dependent structural characteristics of BaTiO_3 thin films grown by laser molecular beam epitaxy. In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), S. 7442–7447
- [247] ABE, K. ; KOMATSU, S.: Ferroelectric properties in epitaxially grown $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin films. In: *Journal of Applied Physics* 77 (1995), S. 6461–6465
- [248] PANDA, B. ; SAMANTARAY, C. B. ; DHAR, A. ; RAY, S. K. ; BHATTACHARYA, D.: Electrical properties of r.f. magnetron sputtered $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ films on multi-layered bottom electrodes for high-density memory application. In: *Journal of Materials Science - Materials in Electronics* 13 (2002), S. 263–268
- [249] PANDA, B. ; ROY, A. ; DHAR, A. ; RAY, S. K.: Thickness and temperature dependent electrical characteristics of crystalline $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin films. In: *Journal of Applied Physics* 101 (2007), S. 263–268
- [250] CANEDY, C. L. ; LI, H. ; ALPAY, S. P. ; SALAMANCA-RIBA, L. ; ROYTBURD, A. L. ; RAMESH, R.: Dielectric properties in heteroepitaxial $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films: Effect of internal stresses and dislocation-type defects. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), S. 1695–1697
- [251] SINNAMON, L. J. ; BOWMAN, R. M. ; GREGG, J. M.: Thickness-induced stabilization of ferroelectricity in $\text{SrRuO}_3/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{Au}$ thin film capacitors. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), S. 889–891
- [252] WANG, M. C. ; TSAI, C. C. ; WU, N. C. ; HUNG, K. M.: Structural and dielectric characterization of the $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$ thin films deposited on $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrate by radio frequency magnetron sputtering. In: *Journal of Applied Physics* 92 (2002), S. 2100–2107
- [253] HARIGAI, T. ; NAM, S. M. ; KAKEMOTO, H. ; WADA, S. ; SAITO, K. ; TSURUMI, T.: Structural and dielectric properties of perovskite-type artificial superlattices. In: *Thin Solid Films* 509 (2006), S. 13–17
- [254] QIN, W. ; AI, W. ; ZHU, J. ; XIONG, J. ; TANG, J. ; ZHANG, Y. ; LI, Y.: Fabrication of conductive SrRuO_3 thin film and $\text{Ba}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{TiO}_3/\text{SrRuO}_3$ bilayer films on MgO substrate. In: *Journal of Materials Science* 42 (2007), S. 8707–8713
- [255] PONTES, F. M. ; LEITE, E. R. ; LONGO, E. ; VARELA, J. A. ; ARAUJO, E. B. ; EIRAS, J. A.: Effects of the postannealing atmosphere on the dielectric properties of $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ capacitors: Evidence of an interfacial space charge layer. In: *Applied Physics Letters* 76 (2000), S. 2433–2435
- [256] ZHU, X. H. ; PENG, W. ; LI, J. ; CHEN, Y. F. ; TIAN, H. Y. ; XU, X. P. ; ZHENG, D. N.: Effect of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ film thickness on the dielectric properties of $\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ in $\text{Ag}/\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{LaAlO}_3$ multilayer structures. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), S. 014108

- [257] ZHU, X. H. ; PENG, W. ; TIAN, H. F. ; YONG, L. P. ; LI, J. ; LI, J. Q. ; ZHENG, D. N.: Investigation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ growth mode effect on the dielectric properties of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ for $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bilayered thin films epitaxially grown on vicinal LaAlO_3 substrates. In: *Journal of Physics D - Applied Physics* 39 (2006), S. 4222–4227
- [258] ZHU, X. H. ; YONG, L. P. ; TIAN, H. F. ; PENG, W. ; LI, J. Q. ; ZHENG, D. N.: The origin of the weak ferroelectric-like hysteresis effect in paraelectric $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films grown epitaxially on LaAlO_3 . In: *Journal of Physics: Condensed Matter* (2006), S. 4709
- [259] KWAK, D. H. ; JANG, B. T. ; CHA, S. Y. ; LEE, S. H. ; LEE, H. C. ; YU, B. G.: Hysteresis analysis in capacitance-voltage characteristics of $\text{Pt}/(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3/\text{Pt}$ structures. In: *Integrated Ferroelectrics* 13 (1996), S. 413–419
- [260] BOLTEN, D. ; LOHSE, O. ; GROSSMANN, M. ; WASER, R.: Reversible and irreversible domain wall contributions to the polarization in ferroelectric thin films. In: *Ferroelectrics* 221 (1999), S. 251–257
- [261] SCOTT, J. F.: Ferroelectrics go bananas. In: *Journal of Physics - Condensed Matter* 20 (2008), S. 021001
- [262] LOIDL, A. ; KROHNS, S. ; HEMBERGER, J. ; LUNKENHEIMER, P.: Bananas go paraelectric. In: *Journal of Physics - Condensed Matter* 20 (2008), S. 191001
- [263] ALLDREDGE, L. M. B. ; CHANG, W. ; QADRI, S. B. ; KIRCHOEFER, S. W. ; POND, J. M.: Ferroelectric and paraelectric $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ film structure distortions at room temperature and their effects on tunable microwave properties. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), S. 212901
- [264] NAKATA, S. ; NAGAI, S. ; KUMEDA, M. ; KAWAE, T. ; MORIMOTO, A. ; SHIMIZU, T.: Etching rate, optical transmittance, and charge trapping characteristics of Al-rich Al_2O_3 thin film fabricated by rf magnetron cosputtering. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 26 (2008), S. 1373–1378
- [265] HAO, L. Z. ; ZHU, J. ; LUO, W. B. ; ZENG, H. Z. ; LI, Y. R. ; ZHANG, Y.: Electron trap memory characteristics of LiNbO_3 film/ AlGaN/GaN heterostructure. In: *Applied Physics Letters* 96 (2010), S. 032103
- [266] SCOTT, J. F. ; DEARAUJO, C. A. P.: Ferroelectric Memories. In: *Science* 246 (1989), S. 1400–1405
- [267] AUCIELLO, O. ; SCOTT, J. F. ; RAMESH, R.: The physics of ferroelectric memories. In: *Physics Today* 51 (1998), S. 22–27
- [268] WASER, R.: Modeling of electroceramics - Applications and prospects. In: *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999), S. 655–664
- [269] SCOTT, J. F. ; DAWBER, M.: Physics of ferroelectric thin-film memory devices. In: *Ferroelectrics* 265 (2002), S. 119–128
- [270] *FRAM Guidebook*. www.fujitsu.com,

- [271] EVANS, J. T. ; WOMACK, R.: An Experimental 512-Bit Nonvolatile Memory with Ferroelectric Storage Cell. In: *IEEE Journal of Solid-State Circuits* 23 (1988), S. 1171–1175
- [272] SUMI, T. ; MORIWAKI, N. ; NAKANE, G. ; NAKAKUMA, T. ; JUDAI, Y. ; UEMOTO, Y. ; NAGANO, Y. ; HAYASHI, S. ; AZUMA, M. ; FUJII, E. ; KATSU, S. I. ; OTSUKI, T. ; MCMILLAN, L. ; ARAUJO, C. Paz d. ; KANO, G.: A 256 kb nonvolatile ferroelectric memory at 3 V and 100 ns. In: *Digest of Technical Papers. 41st ISSCC., IEEE International Solid-State Circuits Conference*, 1994, S. 268–269
- [273] SHEIKHOLESAMI, A. ; GULAK, P. G.: A survey of circuit innovations in ferroelectric random-access memories. In: *Proceedings of the IEEE* 88 (2000), S. 667–689
- [274] SPECHT, M. ; REISINGER, H. ; HOFMANN, F. ; SCHULZ, T. ; LANDGRAF, E. ; LUYKEN, R. J. ; RÖSNER, W. ; GRIEB, M. ; RISCH, L.: Charge trapping memory structures with Al_2O_3 trapping dielectric for high-temperature applications. In: *Solid-State Electronics* 49 (2005), S. 716–720
- [275] LEE, C. H. ; HUR, S. H. ; SHIN, Y. C. ; CHOI, J. H. ; PARK, D. G. ; KIM, K.: Charge-trapping device structure of $\text{SiO}_2/\text{SiN}/\text{high-k dielectric Al}_2\text{O}_3$ for high-density flash memory. In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), S. 152908
- [276] MAIKAP, S. ; LEE, H. Y. ; WANG, T. Y. ; TZENG, P. J. ; WANG, C. C. ; LEE, L. S. ; LIU, K. C. ; YANG, J. R. ; TSAI, M. J.: Charge trapping characteristics of atomic-layer-deposited HfO_2 films with Al_2O_3 as a blocking oxide for high-density non-volatile memory device applications. In: *Semiconductor Science and Technology* 22 (2007), S. 884–889
- [277] VLIET, K. M. ; FRIEDMANN, A. ; ZIJLSTRA, R. J. J. ; GISOLF, A. ; VANDERZIEL, A.: Noise in Single Injection Diodes .1. Survey of Methods. In: *Journal of Applied Physics* 46 (1975), S. 1804–1813
- [278] VLIET, K. M. ; FRIEDMANN, A. ; ZIJLSTRA, R. J. J. ; GISOLF, A. ; VANDERZIEL, A.: Noise in Single Injection Diodes .2. Applications. In: *Journal of Applied Physics* 46 (1975), S. 1814–1823

Anhang

A. Symbole und Abkürzungen

\mathcal{P}	Dielektrische Polarisierung
ε_0	Permittivität des Vakuums
χ_e	Elektrische Suszeptibilität
\mathcal{E}	Elektrische Feldstärke
\mathcal{D}	Dielektrische Verschiebung
ε_r	Relative Permittivität
C_0	Kapazität des Vakuums
$\tan \delta$	Dielektrischer Verlust
T_C	Curie-Punkt ferroelektrischer Phasenumwandlung
\mathcal{R}	Ionenradius
\tilde{t}	Toleranzfaktor der Perowskit-Struktur
τ	Steuerbarkeit
ω	Kreisfrequenz
k_n	Wellenzahl
η	Qualitätsfaktor
Q	Gütefaktor
σ	Elektrische Leitfähigkeit
E_g	Energiebandlücke
χ	Elektronaffinität
ϕ	Austrittsarbeit

A. Symbole und Abkürzungen

I_P	Ionisierungsenergie
Φ	Barrierenhöhe
S	Grenzflächenindex
\tilde{Q}	Ladung
A^*	Effektive Richardson-Konstante
k	Boltzmann-Konstante
m^*	Effektive Masse
h	Planck-Konstante
q	Elementare Ladung
μ	Mobilität der Ladungsträger
Ψ	Wellenfunktion
T_t	Tunnelwahrscheinlichkeit
λ_e	Mittlere freie Weglänge
\tilde{I}	Intensität
\tilde{S}	Sensitivitätsfaktor
$\tilde{\tau}$	Zeitkonstante des Polarisationsstroms
Γ	Reflexionskoeffizient
\tilde{P}	RF- bzw. DC-Leistung
\tilde{R}	Depositionsrate
ρ	Spezifischer Widerstand
σ_R	Flächendichte der Grenzflächenladung

AFM	Rasterkraftmikroskopie
ALD	Atomic Layer Deposition
ANT	Antenne
BST	Bariumstrontiumtitanat, (Ba,Sr)TiO ₃
BTO	Bariumtitanat, BaTiO ₃
CMOS	Complementary Metal-Oxide-Semiconductor
CNL	Charge Neutrality Level
DAISY-MAT	DArmstädter Integriertes SYstem für Materialforschung
DUT	Device Under Test
fcc	face-centered cubic
FeRAM	Ferroelectric Random Access Memory
FN	Fowler-Nordheim
GF	Grenzfläche
HREM	Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Spectroscopy
ITO	Zinn-dotiertes Indiumoxid, In ₂ O ₃ :Sn
LBM	Leitungsbandminimum
LEISS	Low Energy Ion Scattering Spectroscopy
LST	Lyddane-Sachs-Teller

A. Symbole und Abkürzungen

MBE	Molecular Beam Epitaxy
MIGS	Metal Induced Gap States
MIM	Metall-Isolator-Metall
MOCVD	Metalorganic Chemical Vapour Deposition
MOS	Metal-Oxide-Semiconductor
NDW	Negativ differentieller Widerstand
OF	Oberfläche
PES	Photoelektronenspektroskopie
PF	Poole-Frenkel
PFM	Piezoresponse Force Microscopy
PLD	Pulsed Laser Deposition
PVD	Physical Vapour Deposition
RFID	Radiofrequenz-Identifizierung
RLZ	Raumladungszone
SCLC	Space-Charge-Limited Current
STO	Strontiumtitanat, SrTiO_3
TFBAR	Thin Film Bulk Acoustic Wave Resonator
TFL	Trap-Filled Limit
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
VBM	Valenzbandmaximum
WKB	Wentzel-Kramers-Brillouin
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy

B. Eigene Veröffentlichungen und Beiträge

Veröffentlichungen

Li, S.; Wachau, A.; Schafrank, R.; Klein, A.; Zheng, Y.; Jakoby, R.: Energy level alignment and electrical properties of (Ba, Sr)TiO₃/Al₂O₃ interfaces for tunable capacitors. In: *Journal of Applied Physics* 108, (2010), S.014113

Chen, F.; Schafrank, R.; Li, S.; Wu, W. B.; Klein, A.: Energy band alignment between Pb(Zr,Ti)O₃ and high and low work function conducting oxides - from hole to electron injection. In: *Journal of Physics D - Applied Physics* 43 (2010), S.295301

Li, S.; Ghinea, C.; Bayer, T.; Motzko, M.; Schafrank, R.; Klein, A.: Electrical properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin films with Pt and ITO electrodes: dielectric and rectifying behaviour. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* (im Druck)

Schafrank, R.; Li, S.; Chen, F.; Klein, A.: In-situ photoemission study of the PbTiO₃/SrTiO₃ interface formation: Transitivity of Fermi level variation and its relation to energy band alignment. In: *Physical Review B* (akzeptiert)

Patente

Klein, A.; Li, S.; Schafrank, R.: Erfindung betreffend Landungsträger-Injektion. *Europäisches Patentamt*, Aktenzeichen: EP10174028 (2010)

Li, S.; Zheng, Y.; Klein, A.; Jakoby, R.; Schafrank, R.: Kondensator für passive Hochfrequenz-Komponenten. *Europäisches Patentamt*, Aktenzeichen: EP11170576 (2011)

Konferenzbeiträge

ELECTROCERAMICS XII International Conference on Electroceramics Trondheim (Norwegen), 13.06 - 16.06.2010

(Ba,Sr)TiO₃ tunable capacitors with Al₂O₃ barrier layer – Interface, electrical and dielectric properties

S. Li, A. Wachau, R. Schafraneck, A. Klein, Y. Zheng, R. Jakoby

Energy level alignment and electric and dielectric properties of (Ba,Sr)TiO₃ with Sn-doped In₂O₃ (ITO) electrodes

T. Bayer, C. Ghinea, S. Li, A. Wachau, R. Schafraneck, A. Klein

Energy band alignment between Pb(Zr,Ti)O₃ and high and low work function conducting oxides - from hole to electron injection

R. Schafraneck, F. Chen, S. Li, W. Wu, A. Klein

DPG-Frühjahrstagung

Regensburg (Deutschland), 21.03 - 26.03.2010

(Ba,Sr)TiO₃ tunable capacitors with Al₂O₃ barrier layer – Interface, electrical and dielectric properties

S. Li, A. Wachau, R. Schafraneck, A. Klein, Y. Zheng, R. Jakoby

Energy level alignment and electric and dielectric properties of (Ba,Sr)TiO₃ with Sn-doped In₂O₃ (ITO) electrodes

T. Bayer, C. Ghinea, S. Li, A. Wachau, R. Schafraneck, A. Klein

Joint Meeting of 12th International Meeting on Ferroelectricity & 18th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics Xi'an (China), 23.09 - 27.09.2009

Energy band diagram and dielectric properties of tunable BST capacitors with Al₂O₃ barrier layers

S. Li, Y. Zheng, E. Arveux, R. Schafraneck, A. Wachau, R. Jakoby, A. Klein

ELECTROCERAMICS XI International Conference on Electroceramics Manchester (Großbritannien), 31.08 - 04.09.2008

Interfaces of (Ba,Sr)TiO₃ thin films studied by photoelectron spectroscopy

R. Schafraneck, S. Payan, E. Arveux, S. Li, M. Maglione, A. Klein

C. Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Shunyi Li
Geburtsdatum: 16. Juli 1983
Geburtsort: Suzhou

Promotion

02/2008–06/2011 Fachgebiet Oberflächenforschung, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt
Dissertation: Grenzflächenmodifizierung kathodenzerstäubter (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten
Betreuer: Apl. Prof. Dr. Andreas Klein

Studium und schulische Ausbildung

10/2006–01/2008 Master der Naturwissenschaft, Universität Ulm
Studiengang: Nanomaterials (in Englisch)
Masterarbeit: MBE growth and structural characterization of optically active semiconductors and laser devices (in Englisch)
Betreuer: Prof. Dr. Peter Unger, Institut für Optoelektronik

10/2005–07/2006 Austauschstudent an der Universität Ulm

09/2002–06/2006 Bachelor der Ingenieurwissenschaft
School of Materials Science and Engineering
Southeast University, Nanjing, China

09/1996–06/2002 Suzhou No. 3 Middle School, Suzhou, China

09/1990–06/1996 Jinmen Central Elementary School, Suzhou, China

D. Acknowledgment

Writing an acknowledgment is almost as challenging as writing the thesis itself. Many people have contributed to my work during the last years. In order to let everyone receive my sincere thanks, I decided to write this in English and Chinese.

This acknowledgment begins with my true gratitude to **Apl. Prof. Dr. Andreas Klein** for the excellent supervision and meticulous guidance of my doctoral thesis. His infectious enthusiasm to scientific research has set an example to me, which will be a great encouragement for my future work.

During my thesis, I am particularly grateful to **Yuliang Zheng**, not only for the fruitful collaboration, which has formed a significant part of my thesis, but also for his readiness to all my questions concerning electrical engineering.

I would like to thank **Prof. Dr. Wolfram Jaegermann** for the pleasant working atmosphere in the surface science division and many constructive discussions; **Prof. Dr. Lambert Alff** for kindly being the second reviewer of this thesis; **Prof. Dr. Rolf Jakoby** for the foundation of the Research Training Group *Tunable Integrated Components for Microwave Technology and Optics*.

Many thanks to my colleagues in the surface science division for the great teamwork: **Dr. Robert Schafrank**, **Dr. Christoph Körber**, **André Wachau** and **Dr. Junfeng Han** for the crucial introduction to the experimental setups and procedures; **Dr. Emmanuel Arveux** and **Dr. Feng Chen** for the discussions and exchange of ideas about ferroelectrics; **Jürgen Gassmann** for the discussion about TCOs and the help with AFM; **Erich Golusda** for the kind technical support at the integrated system; **Cosmina Ghinea**, **Thorsten Bayer**, **Karsten Rachut** as well as HiWi **Anne Kirsten** for the support of sample preparation and characterisation; **Marga Lang** for the kind help with organisational work, which could be sometimes as complicated as science.

D. Acknowledgment

Special thank goes to **Joachim Grün** for the patient and careful revision of my thesis regarding the language, as well as his families **Marion, Lydia, Sahra** and **Manuel**, who have been literally my second family in Germany.

Thank **Wu Miao, Jiang Tianyu** and **Yang Jun** for taking care of many troubles at home while I am away.

My parents **Guoying** and **Ci'an**, who are the primary motivation of my study and always give me their selfless love and support, deserve my deepest gratitude.

At last, I dedicate this thesis with my love to the two most important ladies in my life – my wife **Jiaying** and our newborn daughter **Ailing**. Thanks for being with me in this special stage of my life.

致谢

首先我向我的导师 **Andreas Klein** 表达我最诚挚的谢意，感谢他对我博士论文细致入微的指导。特别是他那对于科研工作执着的热情，为我今后的工作立下了杰出的榜样。

其次要特别感谢**郑宇亮**，不仅是因为我们之间许多富有成效的合作，也是因为他总是极其耐心地为了解答电子工程专业方面的问题，令我获益很多。

感谢 **Wolfram Jaegermann** 提供了十分舒适的工作环境和许多有启发性的讨论；感谢 **Lambert Alff** 担任我论文的第二评审人；感谢 **Rolf Jakoby** 建立了 可调集成微波与光学器件 项目基金。

非常感谢我在表面分析组的同事们：**Robert Schafranek**、**Christoph Körber**、**André Wachau** 和**韩俊锋**在我的工作初期帮助我熟悉各种仪器和方法；**Emmanuel Arveux** 和**陈峰**与我关于铁电体的讨论与交流；**Jürgen Gassmann** 关于透明导电氧化物的讨论和在原子力显微镜上的帮助；**Erich Golusda** 在集成实验系统上的技术支持；**Cosmina Ghinea**、**Thorsten Bayer**、**Karsten Rachut** 和助研 **Anne Kirsten** 在样品制备与测试方面的支持；**Marga Lang** 对于繁琐的书面工作的帮助。

特别感谢**吕亚金**，耐心而细致地修改我论文中德语上的错误；同样也感谢他的家人**吕玛丽**、**吕夏莲**、**颜若兰**和**颜俊伟**，一直给予我家人般的关怀。

谢谢**吴淼**、**蒋天予**和**杨军**在我无法兼顾的情况下代替我照顾和处理在中国的许多事物。

我的母亲**陈国英**和父亲**李慈安**，是我不断地在求学的道路上努力奋进的原动力。他们一如既往的无私的爱和支持，应受到我最深的感谢。

最后，我把这篇论文连同我深深的爱献给两位我生命中最重要女士 — 我的妻子**刘佳莹**和我们刚刚出生的女儿**李媛聆**。感谢你们陪我度过了我人生中这段特别的时光。

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 20.04.2011

